



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO PAULO  
CAMPUS DIADEMA**



**GABRIELA RIBEIRO CAMARGO**

**CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA DE ARGILOMINERAIS EM SOLOS  
HALOMÓRFICOS NO PANTANAL - MS**

**DIADEMA**

**2018**

**GABRIELA RIBEIRO CAMARGO**

**CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA DE ARGILOMINERAIS EM SOLOS  
HALOMÓRFICOS NO PANTANAL - MS**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado  
como exigência parcial para obtenção do grau de  
Bacharel em Ciências Ambientais ao Instituto de  
Ciências Ambientais, Químicas e Farmacêuticas  
da Universidade Federal de São Paulo - *campus*  
Diadema.

Orientadora: Profa. Dra. Sheila Aparecida  
Correia Furquim

**DIADEMA**

**2018**

Camargo, Gabriela.

Caracterização Mineralógica de Argilominerais em  
Solos Halomórficos no Pantanal –MS. / Gabriela  
Ribeiro Camargo -- Diadema, 2018.  
66 f.

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em  
Ciências Ambientais) -  
Universidade Federal de São Paulo - Campus Diadema,  
2018.

Orientador: Sheila Aparecida Correia Furquim

1. Solo Salino-Sódico, Solod. 2. Interestratificado. 3.  
Solodização. I. Título.

CDD 631.41

Dedico este trabalho à  
minha família, à minha  
orientadora e aos meus  
amigos, que durante esta  
longa e complexa jornada  
me incentivaram, ajudaram  
e apoiaram.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço primeiramente à Deus, que me deu o dom da vida e me abençoa todos os dias, permitindo que mais uma vez eu conclua uma etapa da minha vida.

Sou grata aos meus pais, José e Zirleide, que me apoiaram muito com palavras de incentivo e sempre estiveram presentes em todas as etapas da minha vida acadêmica.

A minha irmã, Isabela, que, mesmo de uma maneira simples, me apoiou e não deixou que eu desistisse.

Agradeço à minha orientadora, Sheila, pela sua paciência, sabedoria e disposição para me auxiliar, tanto na pesquisa, quanto na escrita deste trabalho.

Meu muito obrigada a todos os amigos que estiveram ao meu lado durante toda essa trajetória, torcendo, incentivando e vibrando com todas as minhas conquistas.

E, por fim, meu agradecimento a todos os professores que passaram pela minha vida, com certeza me proporcionaram a chance de expandir os meus horizontes.

## RESUMO

Este trabalho teve como objetivo caracterizar os minerais presentes na fração argila dos horizontes B de um solo Salino-Sódico e Solod, localizados, respectivamente, ao redor de uma lagoa salina e uma lagoa salobra em uma sub-região do Pantanal (MS). As amostras foram pré-tratadas com a retirada de matéria orgânica e fracionadas em argilas finas por centrifugação. Frações finas de argila foram tratadas com  $K^+$  22°C,  $K^+$  550°C,  $Mg^{2+}$  e solvatadas com etilenoglicol (EG) e enviadas ao Difratorômetro de Raios-X (DRX) para promover a identificação dos minerais. Além disso, amostras de argila fina solvatadas com EG foram submetidas a modelagem computacional utilizando o Newmod 3.2.1. Os resultados mostram principalmente interestratificado ilita, esmectita e caulinita na argila fina, com dominância de ilita em ambos os solos estudados. No entanto, um claro aumento nas fases de esmectitas e caulinitas no Solod foi observado. Estes resultados refletem os maiores graus de lixiviação nos Solods provocados pela solodização, que foi desencadeada pela entrada de água doce nas lagoas salinas, transformando-os em lagoas salobras.

Palavras-chave: solo Salino-Sódico, Solod; interestratificado; solodização.

## **ABSTRACT**

This work aimed to characterize the minerals present in the clay fraction of B-horizons of a Saline-Sodic and a Solod Soil, located, respectively, around a saline lake and a brackish lake in a sub-region of the Pantanal wetland (MS). The samples were pre-treated with the removal of organic matter and fractionated between fine clays by centrifugation. Fine clay fractions were treated with  $K^+$  22°C,  $K^+$  550°C,  $Mg^{2+}$  and solvated with ethylene glycol (EG) and sent to the X-Ray Diffractometer (XRD) in order to promote the identification of the minerals. In addition, EG solvated fine clay samples underwent computational modeling using Newmod 3.2.1. The results show mainly interstratified illite, smectite and kaolinite in the fine clay, with dominance of illite in both the studied soils. However, a clear increase in the smectites and kaolinites phases in the Solod was observed. These results reflect the higher degrees of leaching in the Solods provoked by the solodization, which was triggered by the entrance of freshwater in the saline lakes, transforming them into brackish lakes.

**Key-words:** Saline-sodic; Solods; interstratified; solodization.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Localização do Pantanal.....	10
Figura 2 – Localização da Nhecolândia.....	11
Figura 3 - Elementos típicos da paisagem da Nhecolândia.....	12
Figura 4 – Componentes básicos moleculares das argilas silicatadas.....	18
Figura 5 – Estrutura da caulinita.....	19
Figura 6 – Morfologia da caulinita.....	20
Figura 7 – Estrutura das esmectitas dioctaédricas.....	22
Figura 8 – Estrutura da mica dioctaedral.....	25
Figura 9 – Morfologia da mica em ripas.....	26
Figura 10 – Localização das amostras.....	28
Figura 11 – Organização da Cobertura Pedológica na Lagoa do Meio.....	29
Figura 12 – Organização da Cobertura Pedológica na Lagoa do Banhado.....	31
Figura 13 – Centrífuga utilizada no pré-tratamento.....	33
Figura 14 – Sifonamento das amostras.....	35
Figura 15 – Diálise das amostras.....	37
Figura 16 – Preparo da lâmina.....	40
Figura 17 – Lâminas prontas para análise.....	41
Figura 18 – Difratorômetro de Raios X BRUKER D8 (DRX) .....	41
Figura 19 – Resultados para amostra da lagoa salina.....	45
Figura 20 – Resultados para amostra da lagoa salobra.....	46
Figura 21- Difratograma de argila fina da lagoa do Meio.....	50
Figura 22- Difratograma de argila fina da lagoa do Banhado.....	50



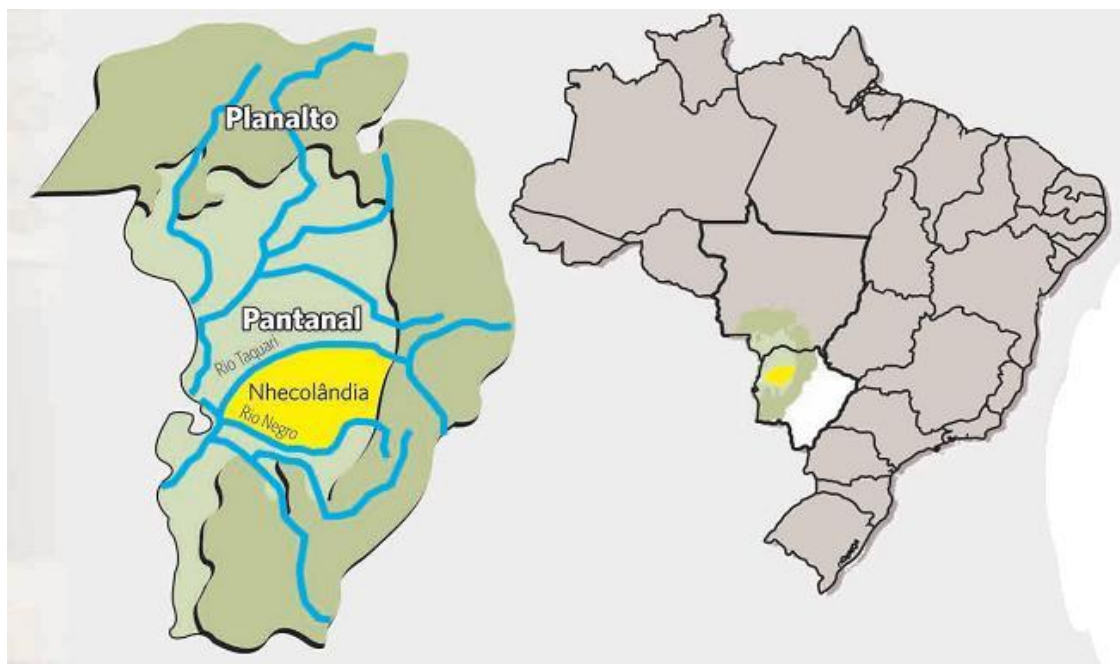
## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	10
2. OBJETIVOS.....	15
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	16
3.1 Conceito de argila e de argilas silicatadas (argilominerais) .....	16
3.2 Caulinita.....	18
3.3 Esmeclita.....	21
3.4 Mica.....	24
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	27
4.1 Materiais.....	27
4.2 Métodos.....	32
4.2.1 Pré-Tratamento e Fracionamento da argila.....	32
4.2.2 Diálise e saturação das argilas.....	36
4.2.3 Confeção das lâminas e rodagem no DRX.....	39
4.2.4 Modelagem.....	43
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	43
6. CONCLUSÃO.....	55
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	57
8. ANEXOS.....	64

## 1- INTRODUÇÃO

O conceito de áreas úmidas (wetlands) envolve como características gerais a presença permanente ou temporária, porém recorrente, de águas superficiais rasas, a ocorrência de solos sujeitos a saturação prolongada e a presença de flora e fauna adaptadas às condições úmidas contínuas ou cíclicas (MALTBY, 1991; DENNISON & BERRY, 1993; MITSCH & GOSSELINK, 1993; MOORE, 2001). O Pantanal Sul-Mato-Grossense (Figura 1), localizado na porção central da América do Sul, é internacionalmente conhecido como a maior área úmida continental do mundo, com cerca de 200.000 km<sup>2</sup> (SCOTT, 1991; POR, 1995). É considerado como Patrimônio Natural da Humanidade pela UNESCO e como Área Úmida de Importância Internacional pelo *Ramsar Convention on Wetlands*, um tratado intergovernamental que visa o uso sustentável dos recursos naturais de áreas úmidas em todo o mundo.

Figura 1 – Localização do Pantanal

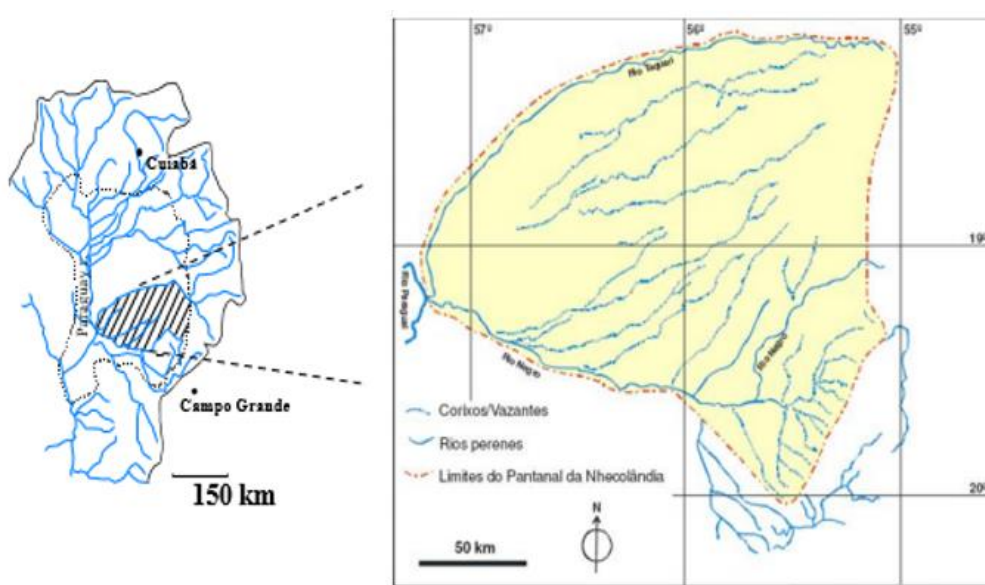


Fonte: ECOA (2010).

Disponível em < <http://riosvivos.org.br/a/Noticia/Lagoas+salgadas+do+Pantanal/16130> > Acesso em novembro/2018

A Nhecolândia (Figura 2) é uma sub-região localizada na porção centro-sul do Pantanal (SILVA & ABDON, 1998), em um megaleque aluvial muito arenoso formado pelo rio Taquari e seus defluentes (ASSINE *et al.*, 2005).

Figura 2 – Localização da Nhecolândia

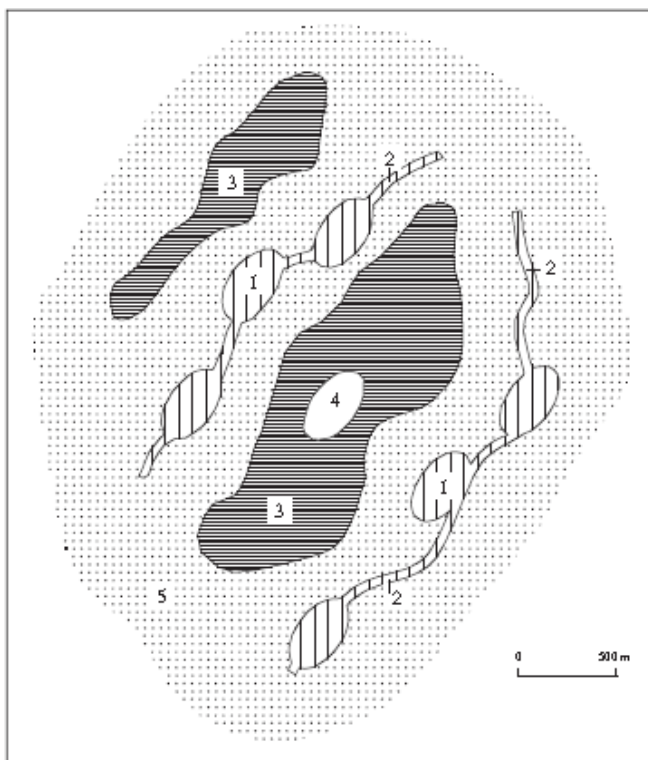


Fonte: Adaptado de FURQUIM (2007) e Revista de Geografia UFPE (2012)

A característica de destaque da Nhecolândia é a presença de cerca de 7000 lagoas de água doce (baías) e de cerca de 1500 lagoas de água salgada (salinas), associadas a outros elementos geomorfológicos típicos da paisagem, localmente denominados de vazantes e cordilheiras (Figura 3). As vazantes são cursos d'água intermitentes por onde escoam as águas das cheias. As baías são depressões localizadas no interior das vazantes, coalescentes no período de máxima cheia, mas secas na estiagem. As cordilheiras constituem elevações alongadas e estreitas, adjacentes às vazantes, apenas 3 a 4 metros mais altas que o entorno e recobertas por Cerradão. As lagoas salinas são depressões arredondadas localizadas no interior das cordilheiras, permanentemente com água. Diferentemente das baías e vazantes, as

cordilheiras e as lagoas salinas não são comumente atingidas pelas águas superficiais das inundações, sendo alimentadas por águas subsuperficiais e das chuvas (FURQUIM, 2007).

Figura 3 - Elementos típicos da paisagem da Nhecolândia



Legenda: 1-baías; 2- vazantes; 3-cordilheiras; 4- lagoas salinas; 5-campos de inundação com vegetação herbácea.

Fonte: FURQUIM (2007).

Entretanto, um estudo realizado por Fernandes (2007) aponta a ocorrência de lagoas salobras no interior das cordilheiras com características geoquímicas intermediárias entre as baías e salinas. Esta ocorrência sugere que algumas lagoas salinas, e as cordilheiras do seu entorno, estão sofrendo degradação provavelmente devido ao aporte de águas doces superficiais das inundações, transformando-se inicialmente em lagoas salobras e, posteriormente, em lagoas doces (baías).

Estudos baseados em morfologia de campo mostram que as cordilheiras, vazantes e baías apresentam solos profundos, de coloração clara, arenosos, com grãos simples, ácidos a

neutros, sendo classificados como Neossolos Quartzarênicos (CUNHA, 1980; SAKAMOTO, 1997, FERNANDES, 2000). Os solos adjacentes às lagoas salinas são morfologicamente bem diferentes, possuindo horizontes mais próximos a superfície claros e arenosos e horizontes B de cor cinzenta ou esverdeada, maciços, extremamente duros, areno-argilosos ou argilo-arenosos (SAKAMOTO, 1997; BARBIERO et al., 2000; SILVA & SAKAMOTO, 2003; SILVA et al., 2004).

Estudos detalhados realizados por Furquim (2007), Furquim *et al.* (2008) e Furquim *et al.* (2010) mostraram que a grande maioria dos horizontes dos solos das lagoas salinas possui porcentagens de sódio trocável (PST) superiores a 80%, condutividade elétrica na pasta saturada (CEp) superior a 10 dS m<sup>-1</sup> e pH majoritariamente acima de 9, mas maior que 10 nos horizontes B. Segundo esses autores, tais características os classificam como solos halomórficos, especificamente Salino-Sódicos. Esses solos estão submetidos aos processos de salinização e solonização, sendo o primeiro responsável pelo acúmulo de sais mais solúveis que o gipso e o segundo pelo aumento do sódio trocável em relação aos outros cátions no complexo de troca (FANNING E FANNING, 1989).

Em termos mineralógicos, os horizontes B cinzento e esverdeado apresentam grande quantidade de micas verdes dioctaédricas classificadas como illita-férrica e glauconita, formadas pela precipitação direta das soluções do solo (FURQUIM *et al.*, 2010). Nos perfis localizados nas partes mais altas do entorno da salina (limite com a cordilheira), esses horizontes apresentam, ainda, esmectitas ricas em ferro e alumínio, classificadas como ferribaidelitas, formadas pela transformação das micas férricas devido a ciclos menos frequentes de umedecimento/ressecamento (FURQUIM *et al.*, 2008).

As mudanças do regime hidrológico derivadas da transformação das salinas em lagoas salobras e, por fim, em baías tem sido capaz de induzir intensas transformações nos solos halomórficos associados às salinas (FURQUIM, 2007). Os solos Salino-Sódicos associados às

primeiras deixaram de estar sob a influência do processo de salinização/solonização e passaram a sofrer influência do processo de solonização ou solodização.

O processo de solonização levou à formação de solos chamados Solonetz nos arredores das lagoas salobras mais mineralizadas, ou seja, daquelas lagoas com pH e condutividade elétrica (CE) menores, mas com valores relativamente mais próximos das lagoas salinas (FURQUIM *et al.*, 2017). Este processo ocorre, basicamente, a partir da lixiviação de parte dos sais solúveis presentes nos solos salinos, juntamente com a ocorrência mais comum de carbonatos de sódio e o aumento do  $\text{Na}^+$  trocável (GEDROIZ, 1912; SUMNER *et al.*, 1998; SPARKS, 2003).

Em um cenário com maior grau de lixiviação, o processo tende a causar maiores mudanças, não sendo mais denominado como solonização, mas sim solodização, através da qual é formado solos sódicos degradados (GEDROIZ, 1925; KELLOG, 1934). A principal característica deste processo é a perda de  $\text{Na}^+$  e de outros cátions e o aumento de  $\text{H}^+$  no complexo de troca. Com isso, são formados os solos denominados de: Solonetz-solodizados, em um primeiro estágio, e Solods, num estágio final de degradação (FANNING E FANNING, 1989).

Pelo nosso conhecimento, não há trabalhos na literatura nacional e internacional que relacionam diretamente a evolução genética dos solos afetados por sais e a consequente gênese/evolução dos argilominerais associados. Nos Pantanal, em específico, tal evolução provavelmente induz intensas mudanças na assembleia de minerais dos solos Salino-Sódicos, como por exemplo, a transformação das micas férricas (ilita férrica e glauconita) em esmectitas férricas (ferribeidelitas), processo já existente nas partes altas do entorno da salina preservada, onde a água subsuperficial é menos mineralizada (FURQUIM *et al.*, 2008).

Outra possibilidade seria a completa dissolução destas micas férricas quando submetidas a condições ácidas (típicas de solos sujeitos à solodização), já que seu ambiente de formação é extremamente alcalino. Neste caso, o ferro liberado poderia reprecipitar-se como óxidos, oxihidróxidos ou hidróxidos de ferro. Em solos sujeitos a rápida oxidação e com pH superior a 5, a formação de ferrihidrita poderia ser favorecida. Como este mineral é metaestável, com o tempo ele tenderia a transformar-se em hematita, desde que ocorram condições de pH neutro, elevadas temperaturas e baixa disponibilidade de água (como, por exemplo, no período de estiagem). Em solos sujeitos a oxidação lenta, poderia ocorrer formação direta de goethita em pH inferior a 5, ou de lepidocrocita em pH neutro (BIGHAM *et al.*, 2002).

A identificação dos tipos de argilominerais e óxidos e dos seus processos de formação nos diferentes estágios de solos submetidos à solodização no entorno das lagoas salobras na Nhecolândia pode fornecer importantes informações sobre a gênese destes minerais durante a evolução dos solos afetados por sais, tema muito pouco conhecido na literatura.

## **2.OBJETIVOS**

Este trabalho propõe caracterizar os minerais presentes na fração argila de amostras de horizontes B esverdeados situados em um solo Salino-Sódico dos arredores de uma lagoa salina preservada (lagoa salina do Meio), cujas águas possuem pH superior a 9 e CE de  $5,5 \text{ dS m}^{-1}$ , e em um Solod dos arredores de uma lagoa salobra já bastante alterada (lagoa salobra do Banhado), cujas águas possuem pH de 6,17 e CE de  $0,76 \text{ dS m}^{-1}$ . Com isso, pretende-se estabelecer comparações entre as assembleias mineralógicas estudadas, procurando identificar transformações mineralógicas.

Assume-se a hipótese de que as assembleias mineralógicas dos horizontes B dos Solods associados às lagoas salobras são qualitativa e/ou quantitativamente diferentes em relação à

assembleia presente nos horizontes B dos solos Salino-Sódicos associados às salinas preservadas, estudada por Furquim *et al.*, (2008) e Furquim *et al.*, (2010). Entretanto, espera-se encontrar estreitas relações genéticas entre estas assembleias minerais, associadas às mudanças de tipo e estágio de ação de processos pedogenéticos nestes solos, em especial da solodização.

### **3.REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

#### **3.1 Conceito de argila e de argilas silicatadas (argilominerais)**

O solo é constituído por 3 fases: a fase líquida, sólida e gasosa. O objeto de estudo desse trabalho está incluído na fase sólida do solo, dentro da qual existem partículas com diversos tamanhos. As menores partículas existentes dentro deste conjunto são as argilas (MURRAY, 2007; LEPSCH, 2011). A definição do tamanho das argilas varia de acordo com o sistema de classificação granulométrica das partículas, apresentando geralmente como limite superior de diâmetro valores entre 0,002 e 0,005 mm ou 2 a 5 micrômetros (BLOTT e PYE, 2012). Na Ciência do Solo, entretanto, é comum adotar a escala granulométrica do Departamento de Agricultura do Estados Unidos (“United States Department of Agriculture, USDA”), desenvolvida e adaptada por vários autores americanos desde o final do século XIX (BLOTT e PYE, 2012). Neste sistema, a argila é considerada como partículas com diâmetros inferiores a 0,002 mm (2 micrômetros), podendo ainda ser subdividida em argila grossa (0,002 a 0,0002mm) e argila fina (<0,0002mm) (USDA, 2014).

A argila é uma fração granulométrica que ocorre nos solos, mas também em todos os materiais geológicos, como alterita, sedimentos e rochas. Dentro desta fração pode ocorrer uma grande variedade de materiais, em geral classificados como minerais silicatados, minerais oxídicos, materiais amorfos e matéria orgânica (BRADY & WEIL, 2013; LEPSCH, 2011). As propriedades físicas das argilas são, então, baseadas na quantidade e diversidade dos tipos de

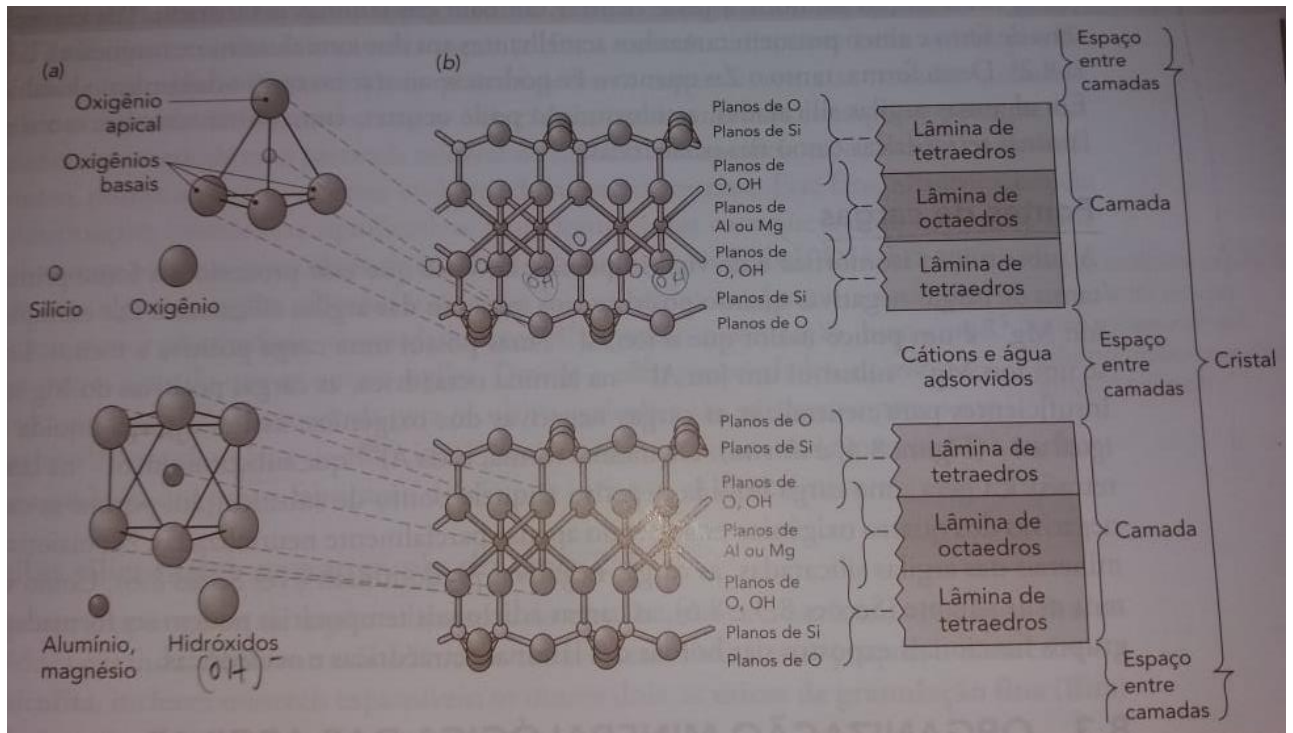


materiais presentes (MURRAY, 2007). Nessa revisão, será dada ênfase aos minerais silicatados da fração argila que são mais comumente encontrados em solos, por serem o objeto de estudo do presente trabalho.

As argilas silicatadas, denominadas também como filossilicatos ou argilominerais, possuem estrutura constituída por tetraedros de silício e octaedros principalmente de alumínio, que se organizam por ligação efetuada pelo compartilhamento de oxigênios dos tetraedros entre si. A palavra filossilicato vem do grego “phyllon”, que significa folha, e do latim “silic”, que significa sílex (MEUNIER, 2005). Sua definição pode ser entendida como uma classe de minerais caracterizada por uma estrutura cristalográfica de tetraedros de  $\text{SiO}_4$  que se unem essencialmente em duas dimensões, resultando um hábito em folhas, semelhantes a lâminas ou estruturas planares (BRADY & WEIL, 2013). A organização destes tetraedros permite a alocação de uma lâmina sobre a outra, formando camadas. A combinação entre estas lâminas promove a ocorrência de duas diferentes estruturas de argilas silicatadas: do tipo 1:1 e do tipo 2:1 (MEUNIER, 2005).

No grupo designado como 1:1, existe a combinação de uma lâmina tetraedral (Figura 4) com uma lâmina octaedral, formando uma única camada. O principal representante deste grupo é o mineral caulinita. No grupo 2:1, a camada é formada pela união de duas lâminas tetraedrais e uma lâmina octaedral, tornando-se argilas mais ricas em silício. Dentro desse grupo estão presentes principalmente as vermiculitas, esmectitas, cloritas e micas. A entrecamada dessas argilas pode ser expansível devido a entrada de moléculas de água ( $\text{H}_2\text{O}$ ) e quantidade de íons, como  $\text{Ca}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ , entre outros. As vermiculitas e as esmectitas são exemplos destes minerais expansíveis (LEPSCH, 2011).

Figura 4 – Componentes básicos moleculares das argilas silicatadas.



Legenda: a) uma estrutura tetraédrica e octaédrica; b) planos formados quando as lâminas são interligadas.

Fonte: BRADY & WEIL (2013).

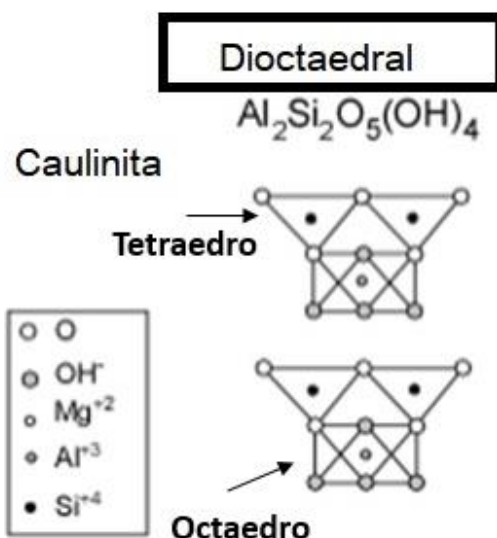
### 3.2 Caulinita

A caulinita é um mineral abundante nos solos, constituindo-se no filossilicato mais onipresente e abundante nos solos tropicais. Sua fórmula química pode ser dada por  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  e sua composição química média pode ser dada por:  $\text{SiO}_2$ : 46.54%;  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : 39.50%; e  $\text{H}_2\text{O}$ , 13.96%. (MURRAY, 2007). Comparada a outros filossilicatos, a caulinita possui uma composição química mais pura, tendo o ferro (Fe) como único elemento comumente substituído em sua estrutura (DIXON & WHITE, 2002).

A composição da caulinita é baseada na presença de tetraedros de silício e octaedros de alumínio, em uma proporção 1:1 (Figura 5). Assim como os outros minerais pertencentes a este grupo, a caulinita apresenta áreas de baixa superfície e baixa capacidade de troca de cátions (DIXON & WHITE, 2002). Na caulinita, dois terços das posições nos octaedros são ocupados

por íons de alumínio e as posições dos tetraedros são ocupadas por íons de silício. Devido a esta ocupação dos íons de alumínio, é também utilizado o termo dioctaedral para as caulinitas (MURRAY, 2007) (Figura 5)

Figura 5 – Estrutura da caulinita.



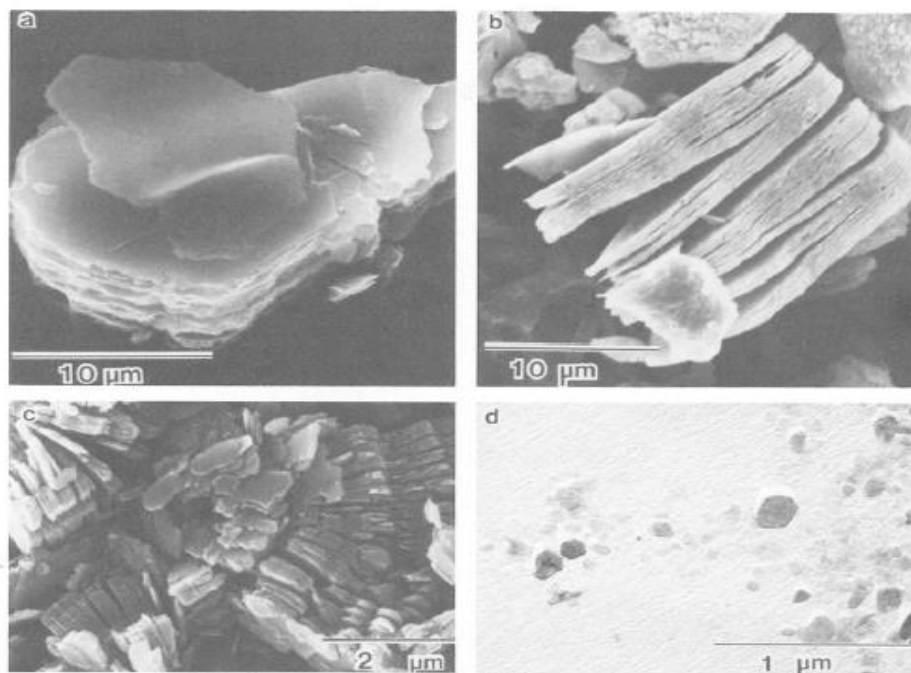
Fonte: Adaptado de NELSON (2015).

A lâmina octaédrica é dominante para a determinação da dimensão da camada silicática, visto que o mecanismo de ajuste da lâmina tetraédrica é baseado numa rotação alternada ao octaedro, reduzindo as dimensões (BAILEY, 1966). Segundo NEWHAM (1961), o empilhamento das camadas da caulinita é controlado, basicamente, por 2 fatores estruturais, sendo: a repulsão entre cátions de Si e Al com altas cargas, o que tende evitar superposição; e a rotação de íons de oxigênio em direção a OH na camada adjacente, no intuito de fortalecer a ligação entre as camadas.

A caulinita pode ser observada em todas as frações do solo, desde areia grossa até argila fina, sendo mais comumente encontrada na fração argila (DIXON & WHITE, 2002). Existe uma variedade de formas e tamanhos as quais a caulinita pode ser observada, sendo a forma

mais comum à de placas pseudo-hexagonais. Outra morfologia que a caulinita pode apresentar é a vermiforme, representadas por massas cristalinas com ondulações (WHITE *et al*, 1993) (Figura 6).

Figura 6 – Morfologia da caulinita



Legenda: (a) pilha de flocos de caulinita mostrando as folhas dobradas; (b) blocos de assembleias empilhadas de maneira simples; (c) blocos vermiformes de caulinita com bordas irregulares; e (d) placas submicrônicas de caulinita (texto traduzido e adaptado de Dixon, 1989).

Fonte: Adaptação de DIXON (1989)

A caulinita possui menor carga que os outros filossilicatos geralmente encontrados no solo, sendo essa carga de 1 a 5 cmol kg<sup>-1</sup> (DIXON & WHITE, 2002). O ponto isoelétrico para a caulinita é o valor de pH 5,25 (BRAGGS *et al*, 1994), determinado através da utilização de diversas técnicas eletroquímicas. Em valores de pH menores que 5,25, as partículas da caulinita podem apresentar carga positiva, enquanto em valores de pH maiores que 5,25, a carga é predominantemente negativa (DIXON & WHITE, 2002). A carga positiva em baixos valores de pH confere à caulinita uma importante fonte de capacidade de troca aniônica nos solos. A área

de superfície da caulinita, costuma ser entre 5 e 39 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>, dependendo do tamanho da partícula de cada amostra individual (DIXON, 1989).

Em relação a gênese da caulinita, ela pode ser formada através principalmente como produto do intemperismo ou por alteração hidrotermal (MURRAY & KELLER, 1993). A maioria da caulinita existente na superfície terrestre é vinda do intemperismo, como resultado da hidrólise, que é processo de destruição do mineral primário em contato com a água devido à ação do H<sup>+</sup> (LEPSCH, 2011). Na formação de argilominerais, como o caso da caulinita, costuma-se ocorrer a hidrólise parcial, através da qual parte da sílica permanece no perfil de solo, em quantidade suficiente para gerar silicatos do tipo 1:1 (TOLEDO *et al*, 2009). Essa situação é comum em regiões principalmente em zonas tropicais com altas pluviosidades e temperaturas, onde a lixiviação é relativamente intensa, suficiente para retirar parte da sílica do solo.

Uma das maneiras de identificar a caulinita é através da difração de raios X (DRX), na presença de um pico relacionados aos espaços d (001) de 0,7 nm, e de um pico relacionado ao espaço d (002) de 0,35 nm (DIXON & WHITE, 2002). Alguns minerais comuns, como esmectita, vermiculita, clorita, entre outros, podem causar interferência na identificação da caulinita em amostras (DIXON & WHITE, 2002). Por esse motivo, são utilizados alguns tratamentos nas amostras para reduzir esses problemas, como a saturação com potássio (K<sup>+</sup>) e mudança de temperatura da amostra (JACKSON, 1979). Esses tratamentos serão melhor explicados no item 4 - Materiais e Métodos do presente trabalho.

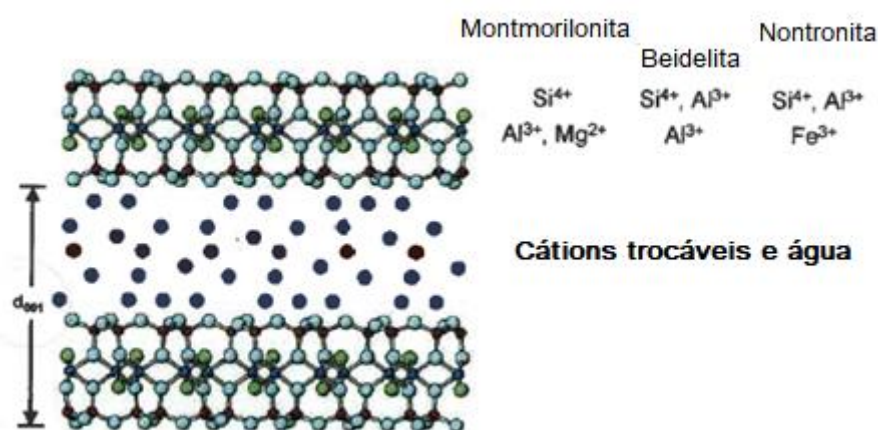
### 3.3 Esmectita

As esmectitas são parte do maior grupo mineral encontrado na fração argila dos solos. Sua nomenclatura está associada a alta adsorção, podendo agir como agente purificante (REID-

SOUKUP & ULERY, 2002). Elas são um grupo de minerais silicáticos expansivos 2:1, nos quais a água e íons ocupam a região entre as camadas, e dependendo da quantidade, podem provocar a expansão ou contração da estrutura (MURRAY, 2007).

As esmectitas mais comuns nos solos são aquelas do tipo dioctaédricas, representadas, por exemplo, pela montmorilonita, beidelita e nontronita (Figura 7), de respectivas fórmulas químicas:  $M^{*}_{0,33}(Si_4)^{IV}(Al_{1,67}Mg_{0,33})^{VI}O_{10}(OH)_2$  ;  $M^{*}_{0,33}(Si_{3,67} Al_{0,33})^{IV}(Al_2)^{VI}O_{10}(OH)_2$ ; e  $M^{*}_{0,33}(Si_{3,67} Al_{0,33})^{IV}(Fe_{3+})^{VI}O_{10}(OH)_2$  (REID-SOUKUP & ULERY, 2002), sendo que  $M^{*}$  representa um ou mais cátions metálicos trocáveis.

Figura 7 – Estrutura das esmectitas dioctaédricas.



Fonte: Adaptado de REID-SOUKUP & ULERY (2002).

A morfologia das esmectitas é caracterizada por agregados esferoidais, flocos, ripas ou formas poligonais. A maioria possui um diâmetro menor que  $1\mu m$  e costuma ser encontrada nos poros e rachaduras de outros minerais, além do interior de agregados de solos (REID-SOUKUP & ULERY, 2002).

Esses minerais são, geralmente, menores que outros minerais, e tendem a se concentrar na fração de argila fina dos solos e sedimentos (REID-SOUKUP & ULERY, 2002). Além da

superfície externa do cristal, a entrada de água, cátions hidratados ou moléculas orgânicas na entrecamada, devido a carga negativa aí presente, gera uma superfície interna disponível para ligações químicas (REID-SOUKUP & ULERY, 2002).

As esmectitas apresentam cristais mais desordenados, exibindo, portanto, menor cristalinidade (RICH, 1968). Como as esmectitas costumam ser menores que outros minerais, tendendo ficarem concentradas na fração de argila fina, e apresentam superfície externa e interna (associada a expansão das camadas), sua área de superfície é alta, em torno de 600 a 800 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> (REID-SOUKUP & ULERY, 2002). Por estes motivos, seu valor de CTC é alto, variando de 47 a 162 cmol<sub>c</sub>.kg<sup>-1</sup> (BORCHARDT, 1989), sendo comuns valores de 80 a 150 cmol<sub>c</sub>.kg<sup>-1</sup> (SPARKS, 1995; DEER *et al.*, 1978).

Em relação à gênese das esmectitas em solos, esta pode ser herdada de materiais parentais, como o xisto, através de rochas alteradas hidrotermalmente, ou da maneira mais comum, que é sendo produto do intemperismo de outros filossilicatos do grupo 2:1, principalmente a mica. Na formação de argilominerais do tipo 2:1, as regiões de maior ocorrência são aquelas regiões que são menos lixiviadas, havendo maior disponibilidade de sílica para compor a estrutura dos minerais. Por isso, esse processo é chamado de bissialitização, visto que a relação Si:Al é de aproximadamente 2 átomos de silício para 1 de alumínio (TOLEDO *et al.*, 2009). Essas situações ocorrem principalmente em solos de zonas temperadas, que de forma geral estão sujeitas a menores precipitações que os de zona tropical, ou em áreas de relevo deprimido, onde há acúmulo de água e íons, havendo, portanto, mais sílica disponível para formação de estruturas 2:1.

A difração por raios X (DRX) é, particularmente, um dos métodos mais úteis para identificação das esmectitas, apesar do pequeno tamanho de suas partículas minerais, que as vezes dificultam a análise (MURRAY, 2007). Elas são identificadas pelos picos d(001) 1,7 a 1,8nm, quando as lâminas são saturadas com Mg<sup>2+</sup> e posteriormente solvatadas com glicerol ou

etileno glicol; 1,24 a 1,28nm na saturação de  $K^+$ ; e 0,98 a 1,01nm quando essa saturação de  $K^+$  é aquecida a temperaturas de 300 a 550°C (MOORE AND REYNOLDS, 1997; KLUTE, 1986). Os picos de DRX das esmectitas são largos e com menor intensidade devido a sua baixa cristalinidade e à interestratificação da esmectita com outros minerais, o que é bastante comum principalmente em solos (REID-SOUKUP & ULERY, 2002).

### 3.4 Mica

Micas são minerais encontrados em solos, sedimentos e rochas ao redor do mundo. Sua estrutura é baseada no tipo 2:1, com 2 lâminas de tetraedro de Si e 1 lâmina de octaedro, ocupado principalmente pelo Al, mas também por outros cátions, como  $Mg^{2+}$  (SCHULZE, 2002). Cada camada consiste em 4 planos com oxigênio ou hidroxila e 3 planos de cátions que se encontram entre os átomos de oxigênio.

Esses minerais podem ser classificados como trioctaedrais ou dioctaedrais, dependendo do tipo e da localização dos cátions na folha de octaedro (SCHULZE, 2002). A mica trioctaedral mais comum é a biotita, na qual todos cátions na lâmina octaédrica são cátions divalentes, principalmente o Ferro (Fe), que equilibram completamente a carga negativa dos ânions oxigênio (O) e hidroxila (THOMPSON & UKRAINCZYK, 2002). Sua fórmula química é dada por  $K(Mg,Fe)_3(AlSi_3O_{10})(F,OH)_2$ .

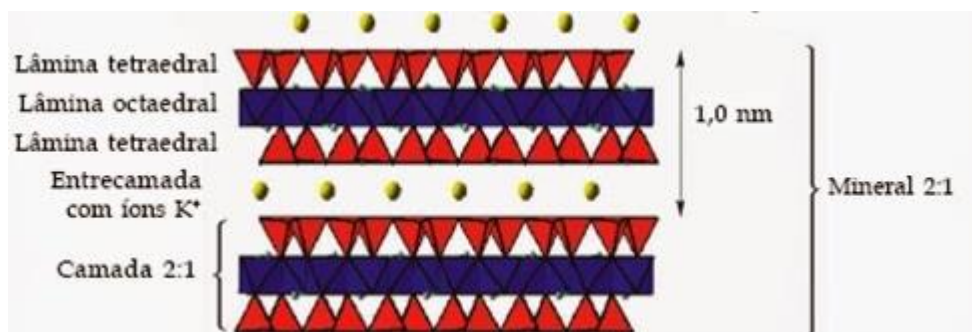
A mica dioctaedral mais abundante é a muscovita. Em sua estrutura, dois terços dos espaços de cátions na lâmina octaédrica são preenchidos por íons de alumínio (Al) (THOMPSON & UKRAINCZYK, 2002). Sua fórmula química é dada por  $K(Si_3Al) Al_2O_{10}(OH)_2$  (FANNING, KERAMIDAS & EL-DESOKY, 1989).

Na fração argila dos solos, normalmente a mica dioctaedral (Figura 8) é identificada como illita (BAILEY *et al*, 1984; MOORE & REYNOLDS, 1997). De acordo com Bailey *et al*.



(1984), a lâmina octaedral de illita contém maior quantidade de  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  que outras micas dioctaedrais, substituindo  $\text{Al}^{3+}$ .

Figura 8 – Estrutura da mica dioctaedral

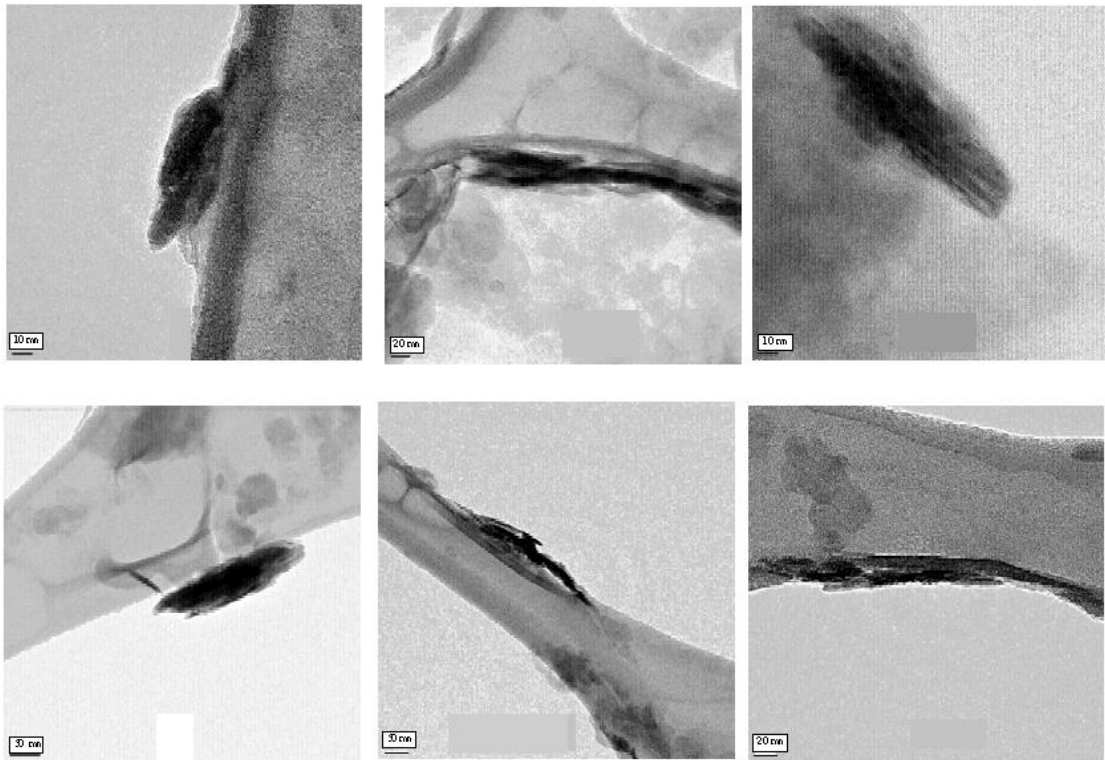


Disponível em: <<http://mineralogiaequimicadosolo.blogspot.com/2014/04/composicao-da-fase-solida-mineral-do.html>> Acesso em out/2018.

Nos valores de pH comumente encontrados nos solos, as micas apresentam camadas com domínio de carga negativa, visto que os cátions centrais da estrutura que se localizam nos interstícios não apresentam carga positiva suficiente para o balanceamento com os ânions (THOMPSON & UKRAINCZYK, 2002). Entretanto, sua capacidade de troca catiônica (CTC), em geral, é baixa, entre 5 e 15  $\text{cmol.kg}^{-1}$ . Aumento nos valores de CTC de illita, por exemplo, estão associados à influência da esmectita, usualmente associada às suas camadas na forma de interestratificados. A área de superfície não é muito estudada, porém em illitas provindas de sedimentos marinhos tem o valor médio de  $150 \times 10^3 \text{ m}^2 \text{kg}^{-1}$  (SRODON et al, 1986).

Em relação a morfologia das micas, uma bastante comum encontrada em solos é do tipo “laths” (Figura 9), o que significa dizer que as micas se encontram em ripas, espécie de folhas com aspectos lineares (VELDE E MEUNIER, 2008).

Figura 9 – Morfologia da mica em ripas



Fonte: Adaptado de Furquim (2007).

Em relação à gênese das micas, temos que a formação desse tipo de argilomineral, do tipo 2:1, tem como regiões de maior ocorrência, aquelas regiões que são menos lixiviadas, havendo maior disponibilidade de sílica, sendo normalmente ambientes de zonas temperadas e/ou com relevo deprimido, com ocorrência de acúmulo de íons (TOLEDO *et al*, 2009).

A forma mais utilizada de identificação das micas é a difração de raios X (DRX), além de análises térmicas, análises químicas totais e espectroscopia de infravermelho (THOMPSON & UKRAINCZYK, 2002). As micas não expandem quando saturadas com moléculas orgânicas polares, então o pico d (001) do DRX que a identifica, aproximadamente 1nm, persiste quando amostras são saturadas com  $Mg^{2+}$  e solvatadas com glicerol ou etileno-glicol (THOMPSON & UKRAINCZYK, 2002).

## **4.MATERIAIS E MÉTODOS**

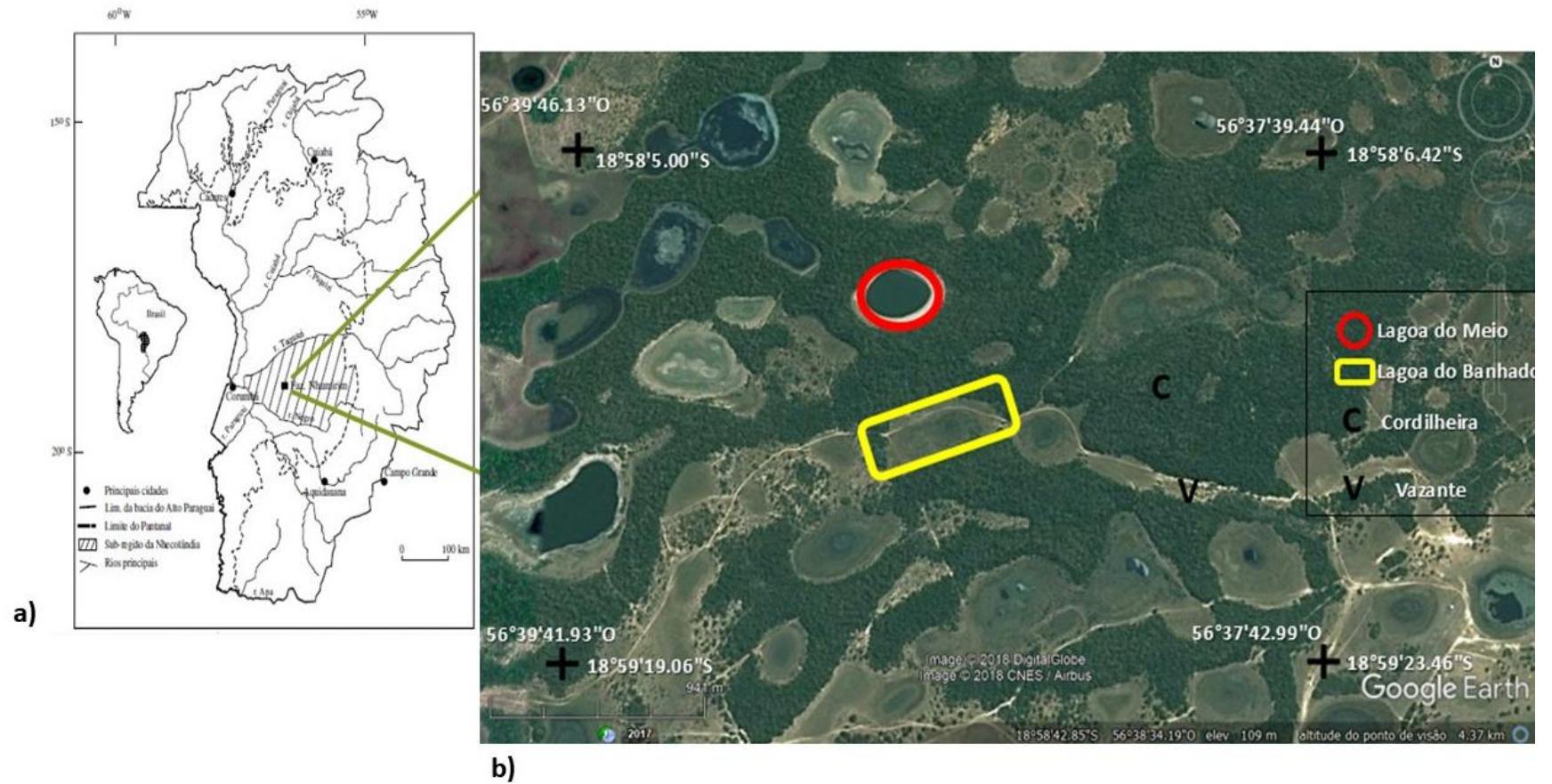
### **4.1 Materiais**

O presente trabalho foi realizado com amostras providas de solos coletados na Fazenda Nhumirim, da propriedade Embrapa, no Pantanal. As amostras foram coletadas de uma lagoa salina, conhecida como “lagoa do Meio”, e uma lagoa salobra, conhecida como “lagoa do Banhado” (Figura 10).

Essas duas amostras foram coletadas através do levantamento do solo ao longo de transectos (T), associados a cada lagoa de acordo com a metodologia de Análise Estrutural da Cobertura Pedológica. Essa metodologia pode ser entendida como o estudo das características morfológicas, a relação lateral /vertical, distribuição geográfica dos solos (horizontes, estruturas, constituintes) ao longo de unidades geomorfológicas. (BOULET, 1992; RUELLAN E DOSSO, 1993).

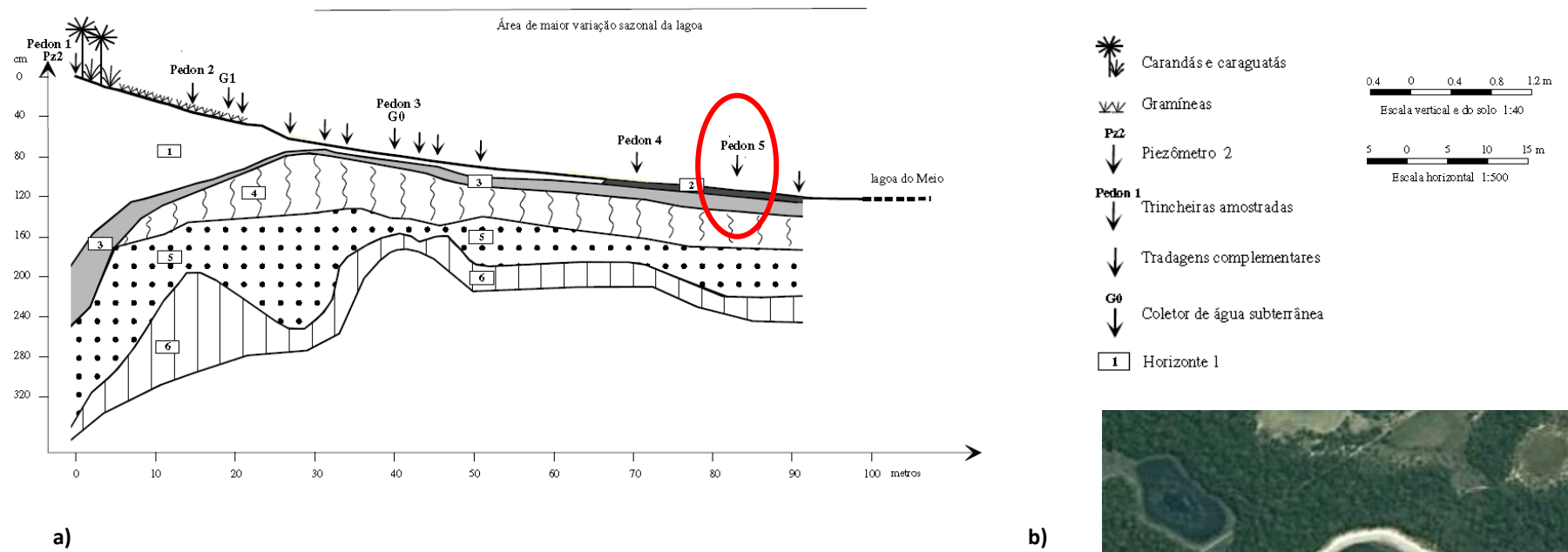
Em relação a lagoa salina do “Meio”, o estudo foi realizado por Furquim (2007), em um transecto que se estende da borda da cordilheira até o nível d’água da salina no período de máxima seca (outubro). A amostra utilizada neste trabalho está localizada no Pedon 5 (P5) (Figura 11), porque é o local mais próximo da lagoa salina e, portanto, com as características morfológicas e químicas mais típicas dos Solos Salino-Sódicos. A seguir, é possível visualizar a localização do transecto na lagoa.

Figura 10 – Localização das amostras



**a.** Localização do Pantanal, da sub-região da Nhecolândia e da fazenda onde se situa a lagoa estudada (Fazenda Nhumirim) (Adaptado de Furquim, 2007); **b.** Lagoa do Banhado e Lagoa do Meio (Autor: CAMARGO, G. R.) Fonte: Google Earth Pro.

Figura 11 – Organização da Cobertura Pedológica na Lagoa do Meio



**Horizonte 1** – Marrom claro – acinzentado (10YR 6/3, 7/3); areia; grão simples.

**Horizonte 2** – Cinza escuro (10YR 4/1); areia franca; estrutura prismática.

**Horizonte 3** – Marrom escuro-acinzentado (10YR 4/2); areia ou areia franca; maciço com presença de subestrutura em blocos subangulares.

**Horizonte 4** – Cinza claro acastanhado (2,5Y 6/2); areia; grãos simples.

**Horizonte 5** – Cinza (2,5Y 5/1); areia ou areia franca; maciço com presença de subestrutura em blocos subangulares.

**Horizonte 6** – Cinza-Esverdeado (5Y 5/1); franco arenosa; maciço, extremamente duro.

a) Cobertura Pedológica Fonte: FURQUIM (2007)

b) Transecto. Elaboração: CAMARGO, G.R. (2018).

Na Lagoa do Meio, o horizonte do qual a amostra foi retirada, horizonte 6, chamado de Bqng\* é um horizonte esverdeado, com maior quantidade de argila que os horizontes subjacentes, e extremamente duro, por ser cimentado por sílica amorfa (FURQUIM *et al.*, 2007). Este horizonte apresenta potencial hidrogeniônico (pH) de 10,58, Porcentagem de Sódio Trocável (PST) de 87,62 % e condutividade elétrica (CE) de 13,18 dS m<sup>-1</sup> (FURQUIM, 2007).

Em relação a lagoa salobra do Banhado, o transecto estende-se entre duas margens da colina de areia (cordilheira) que o circunda, cruzando o centro do lago seco. (FURQUIM *et al.*, 2017). A amostra escolhida dessa lagoa para a realização do estudo está localizada no Pedon 3 (P3) (Figura 12), visto que este pedon é classificado como Solod, ou seja, um Solo Sódico degradado atingido por um em estágio máximo de solodização.

Na Lagoa do Banhado, o horizonte do qual a amostra foi retirada foi o Bc\*, que é um horizonte bruno (10YR), enriquecido em argila e extremamente duro devido presença de nódulos de Fe e Mn (Furquim *et al.*, 2017). Apresenta pH de 5,42, Porcentagem de Sódio Trocável (PST) de 6,6 % e condutividade elétrica (CE) de 0,2 dS m<sup>-1</sup>. Este horizonte é fruto da transformação do Btnq das salinas, devido a entrada de águas mais doces das inundações no complexo lagoa salina-cordilheira. Com o processo de solonização e a consequente lixiviação provocada por estas águas, o horizonte passou a ter baixos valores de pH, PST e CE, bem diferentes daqueles presentes no Btnx\* (FURQUIM *et al.*, 2017).

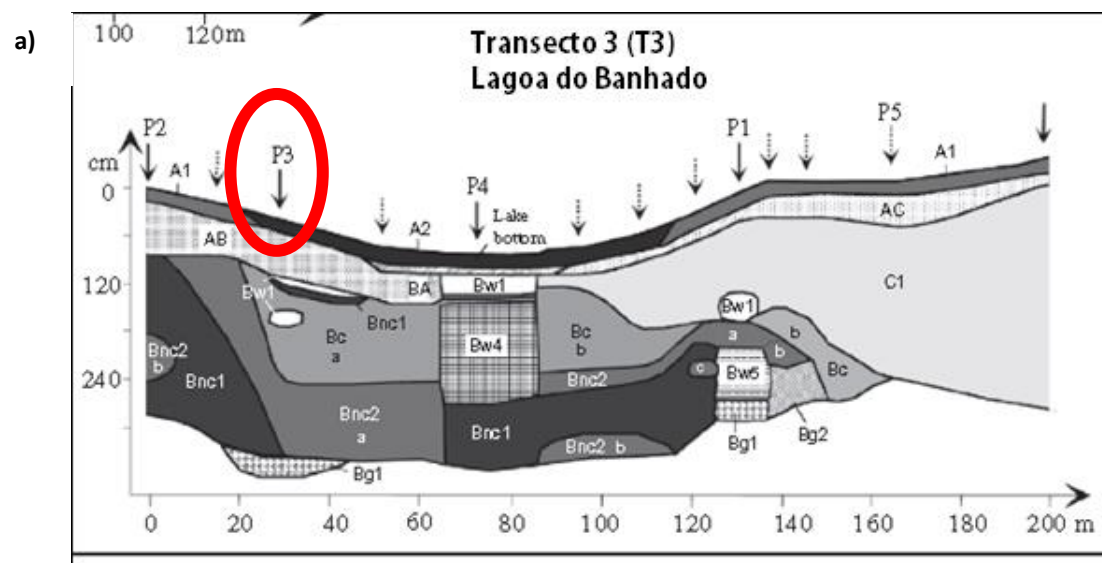
\*Bqng: **B**: Horizonte subsuperficial de acumulação de argila, Fe, Al, Si, húmus, CaCO<sub>3</sub>, CaSO<sub>4</sub>, ou de perda de CaCO<sub>3</sub>, ou de acumulação de sesquióxidos; ou com bom desenvolvimento estrutural; **q**: Acumulação de sílica; **n**: Acumulação de sódio trocável; **g**: Glei (desenvolvimento de cores cinzentas, azuladas, esverdeadas ou mosqueamento bem expresso dessas cores, decorrentes da redução do ferro). Fonte: IBGE (2007).

\*Bc: **B**: Horizonte subsuperficial de acumulação de argila, Fe, Al, Si, húmus, CaCO<sub>3</sub>, CaSO<sub>4</sub>, ou de perda de CaCO<sub>3</sub>, ou de acumulação de sesquióxidos; ou com bom desenvolvimento estrutural; **c**: Concreções ou nódulos endurecidos. Fonte: IBGE (2007).

\*Btnx: **B**: Horizonte subsuperficial de acumulação de argila, Fe, Al, Si, húmus, CaCO<sub>3</sub>, CaSO<sub>4</sub>, ou de perda de CaCO<sub>3</sub>, ou de acumulação de sesquióxidos; ou com bom desenvolvimento estrutural; **t**: Acumulação de argila; **n**: Acumulação de sódio trocável; **x**: Cimentação aparente, reversível. Fonte: IBGE (2007).



Figura 12 – Organização da Cobertura Pedológica na Lagoa do Banhado



a) Cobertura Pedológica Fonte: FURQUIM et al. (2017)

b) Transecto. Elaboração: CAMARGO, G.R. (2018).

**A1:** Bruno acinzentado escuro (10YR 4/2); areia fina; granular ou blocos subangulares.

**A2:** Bruno acinzentado muito escuro (10YR 3/2) ou cinza escuro (10YR 4/1); franco arenoso para franco siltoso; blocos de platina ou subangulares.

**AB:** Bruno (10YR 5/3) ou bruno claro acinzentado (10YR 6/3); areia fina; grão simple.

**BA:** Cinzento (10YR 6/1); areia franca; maciço.

**Bw1:** Cinzento claro (10YR 7/1, 6/2); franco argilo arenoso; maciço.

**Bw4:** Bruno acinzentado muito escuro (2,5Y 3/2); franco; maciço.

**Bw5:** Bruno amarelado (10YR 5/6) ou vermelho (2,5YR 5/6); franco argilo arenoso; massivo.

**Bnc1:** Oliva (5Y 4/4, 4/3); franco arenoso fino a franco argilo arenoso; estrutura em blocos subangular maciça ou fraca.

**Bnc2:** esverdeado (matiz de 2,5Y), com as seguintes cores: a-bruno oliváceo (4/3, 4/4), b- bruno acinzentado escuro (4/2), bruno oliváceo claro (5/4); franco arenoso fino a franco argilo arenoso; subangular maciça ou fraca estrutura de blocos.

**Bc:** matriz 10YR, com as seguintes cores: a- bruno amarelado escuro (4/4), b-bruno (4/3 ou 5/3); franco arenoso a franco argiloso; maciça ou estrutura de blocos subangular fraca.

**Bg1:** Cinzento esverdeado (Gley 1, 10Y 5/1); areia fina, areia franca ou franco arenoso; maciço.

**Bg2:** Cinzento muito escuro (Gley 1, N 3 /); areia fina para areia franca; maciço.

**AC:** Bruno (10YR 5/3); areia fina; grão simples.

**C1:** Cinzento claro (10YR 7/2); areia fina; grão simples.

## 4.2 - Métodos

### 4.2.1 – Pré-Tratamento e Fracionamento da argila

As amostras de solo do horizonte Bqng do Solo Salino-Sódico da lagoa salina e do horizonte Bc a do Solod da lagoa salobra foram então utilizadas para as análises mineralógicas deste trabalho. Portanto, as amostras estudadas já estavam disponíveis no laboratório.

No laboratório, o primeiro procedimento foi a obtenção da Terra Fina Seca ao Ar (TFSA), através da secagem das amostras ao ar livre, do esboroamento utilizando o almofariz e pistilo e da passagem na peneira de 2 mm de malha (EMBRAPA, 1997). Feito isso, foi pesada uma quantidade de 150 g de TFSA de cada amostra estudada, a fim de obter aproximadamente de 5 a 10 gramas de argila fina.

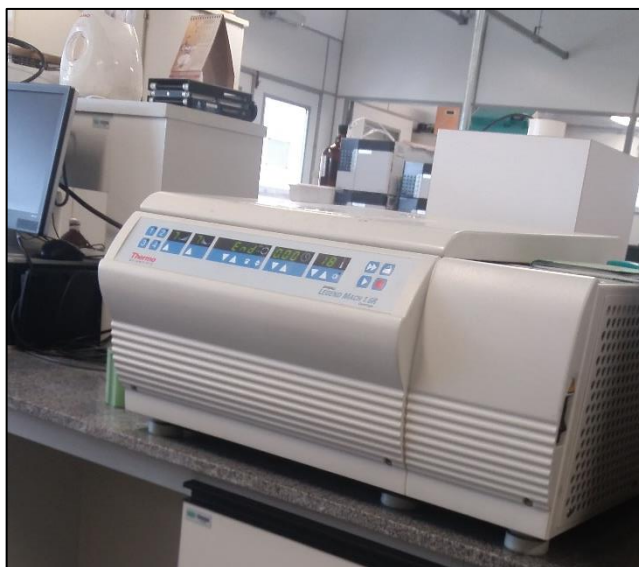
Em seguida, passou-se para o pré-tratamento das amostras, que pode ser entendido como o tratamento a ser feito para preparar as amostras para a análise final. Nesse trabalho, envolveu a retirada da matéria orgânica (MO), que age como um agente flocculante, atrapalhando as análises mineralógicas. Há diversos métodos para essa remoção, sendo os mais conhecidos o método do hipoclorito de sódio ( $\text{NaClO}$ ) e o método do peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ). O método utilizado neste estudo foi o método do hipoclorito de sódio, visto que causa menor degradação aos minerais do que o método do peróxido de hidrogênio (ANDERSON, 1963).

Para sua realização, a TFSA pesada foi transferida para um tubo de centrífuga Sorvall de 250 mL. Preparou-se e despejou-se 50 mL de  $\text{NaClO}$  pH 9,5 (Anexo 1) no tubo, medidos em uma proveta, sendo o conjunto agitado manualmente a fim de promover total mistura da amostra com o reagente. Posteriormente, os tubos foram colocados no banho-maria, a uma temperatura de 80°C, por 15 minutos. Dado este tempo, os tubos foram levados para a centrífuga Sorvall (Legend Mach 1.6R) (Figura 13), em uma rotação de 1500 rpm, por 5 minutos. O sobrenadante gerado, que continha a matéria-orgânica, foi descartado. Essas três etapas



descritas foram repetidas no mínimo 3 vezes para cada amostra, até que o sobrenadante apresentasse coloração similar ao NaClO, apresentando-se translúcido.

Figura 13 – Centrífuga utilizada no pré-tratamento



Organização: CAMARGO, G.R. (2017)

Para lavar os dejetos do procedimento anterior, 50 mL da solução de 0,1N NaCl (Anexo 2) medidos com a proveta, foram despejados no tubo com a amostra, sendo o conjunto levado à centrífuga, em uma rotação de 1500 rpm, por 5 minutos. O sobrenadante foi descartado e este procedimento foi repetido 1 vez, para cada amostra.

Para finalizar o processo de lavagem e promover a dispersão da argila, foram despejados no tubo 25 mL de água destilada, medidos em uma proveta. O conjunto foi misturado por meio de agitação manual e posteriormente levado à centrífuga, em uma rotação de 2000 rpm, durante 10 minutos. Esse procedimento foi repetido até que o sobrenadante não estivesse límpido e translúcido, e sim opaco, indicando que a argila estava suspensa.

Finalizado o procedimento de retirada da matéria orgânica, foi possível prosseguir para a próxima etapa, a do fracionamento das amostras, a qual foi realizada de acordo com Jackson

(1979). No presente trabalho, essa etapa consistiu na separação das frações de argila grossa (0,002 a 0,0002 mm) e argila fina (<0,0002 mm), com a finalidade de obter grandes quantidades da argila fina para as análises mineralógicas posteriores.

A princípio, foi realizado o fracionamento da argila total, separando-a do silte e da areia. Este fracionamento é realizado na centrífuga, sendo necessário, portanto, a utilização dos tubos de Sorvall, com capacidade de 250 mL. Em cada tubo, contendo as amostras que passaram pelo pré-tratamento, foram feitas duas marcas: uma a 9 cm e outra de 2 a 3 cm, ambas a partir do fundo do tubo. Foi adicionado carbonato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) (ANEXO 3) até a marca de 9 cm do tubo. Cada tubo, então, foi agitado, para misturar a amostra com a solução, e levado para a centrífuga, numa rotação de 600 rpm, durante 5 minutos (JACKSON, 1979). Após retirar da centrífuga, o sobrenadante contendo a argila total é retirado. Para isso é utilizado um sifão, com o tubo em uma superfície alta, sempre com o manejo cuidadoso, para que não houvesse dispersão das partículas (Figura 14). Então, o sobrenadante foi sifonado até a marca de 2 a 3 cm, marcada anteriormente no tubo. Esse procedimento de centrifugação e sifonamento foi realizado inúmeras vezes, em torno de 50-60 vezes para cada amostra, até que o sobrenadante estivesse límpido após a centrifugação, ou seja, livre de argila.

Figura 14 – Sifonamento das amostras



Organização: CAMARGO, G.R. (2015)

Com a argila separada, realizou-se a limpeza da solução, a fim de retirar prováveis partículas de silte que foram eventualmente junto com a argila durante a sifonação. Para isso, foi calculado o tempo de sedimentação do silte pelo método gravitacional (JACKSON, 1979) e após a sedimentação, a solução contendo argila foi sifonada no béquer, assim como descrito anteriormente. Essa limpeza foi realizada até que todo o silte tivesse sido eliminado.

Após a limpeza, havia vários litros de solução contendo argila para cada amostra. Assim, foi adicionado cerca de 100 mL de cloreto de sódio (NaCl) saturado (ANEXO 4) para cada 1L da solução contendo argila, a fim de floculá-la e concentrá-la em apenas um béquer. Após flocular, o sobrenadante límpido, desprovido de argila, foi sifonado, sendo a argila mantida concentrada ao fundo.

Com a argila total separada de cada amostra estudada, foi possível fazer o fracionamento em argila grossa (0,002 a 0,0002 mm) e fina ( $<0,0002$  mm), tendo-se como objetivo analisar posteriormente a argila fina. A argila floculada de cada amostra, resultante do procedimento

anterior, foi colocada nos tubos com água e levada para a centrífuga, em uma rotação de 500 rpm, por 12 minutos, até haver dispersão.

Com a argila dispersa, foi adicionado  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  até a marca de 9 cm do tubo, como no procedimento anterior. Cada tubo, então, foi agitado para misturar a amostra com a solução. Em seguida, o tubo foi levado para a centrífuga, numa rotação de 4000 rpm durante 18 minutos, condições necessárias, segundo a Lei de Stokes, para sedimentar apenas a argila grossa no fundo do tubo e deixar a argila fina como sobrenadante (JACKSON, 1979). Após retirar da centrífuga, o sobrenadante apenas com a argila fina foi retirado com um sifão até a marca de 2 a 3 cm do tubo, sempre com o manejo cuidadoso para que não houvesse dispersão das partículas. Esse procedimento de centrifugação e sifonamento foi realizado inúmeras vezes, em torno de 100-150 vezes para cada amostra, até que o sobrenadante estivesse límpido após a centrifugação, ou seja, livre de argila fina. Neste ponto, a argila fina sifonada, reservada em béqueres, estava completamente separada da argila grossa que permaneceu no fundo do pote.

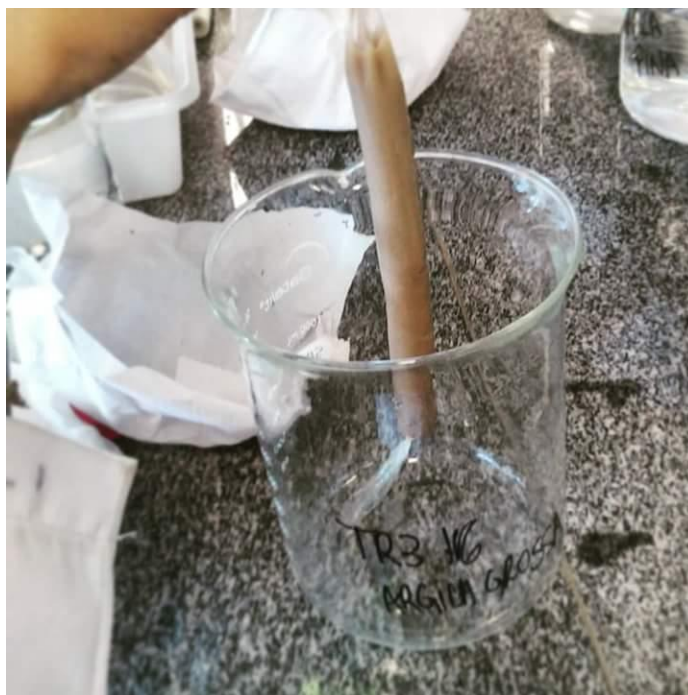
Para concentrar as soluções de argila fina, foram adicionados cerca de 100 mL de NaCl saturado para cada 1L da solução, a fim de floculá-las. Após flocular, o sobrenadante límpido foi sifonado, sendo a argila fina mantida concentrada ao fundo de cada pote.

#### 4.2.2 – Diálise e saturação das argilas

A diálise da argila fina floculada foi então realizada para que houvesse a retirada do excesso de sais solúveis provenientes das etapas anteriores. A quantidade relativa foi monitorada, através da medida da condutividade elétrica (CE) da água. Para isso, as amostras foram colocadas dentro de uma membrana de diálise com forma alongada, que foi posteriormente fechada com um nó em cada ponta. As membranas cheias de amostra foram colocadas dentro um béquer com água deionizada (Figura 15). Todos os dias a condutividade

elétrica da água do béquer foi medida a fim de monitorar a quantidade relativa de sais e a água foi completamente trocada por água deionizada. O procedimento encerrou-se quando a condutividade elétrica da água do béquer igualou-se à condutividade elétrica da água deionizada utilizada.

Figura 15 – Diálise das amostras



Organização: CAMARGO, G.R. (2016)

A fração de argila fina de cada amostra, devidamente separadas, passou por um processo de saturação com magnésio ( $Mg^{2+}$ ), posterior solvatação com etileno glicol, saturação com potássio ( $K^+$ ) e posterior aquecimento a  $550^{\circ}C$  (JACKSON, 1979). Estes procedimentos foram necessários para facilitar a identificação dos minerais.

Para iniciar, as argilas que passaram por diálise foram agitadas, até entrar em suspensão. O potencial hidrogeniônico (pH) foi aferido, a fim de verificar se estava próximo ao valor de 3.5. Em valores superiores de pH, foram pingadas gotas de ácido nítrico ( $HNO_3$ ) até atingir o

valor desejado (ANEXO 5). Em seguida, foram transferidos de 15 a 20 mL da suspensão de cada amostra (de argila fina) para tubos de centrífuga de 250 mL identificados como  $Mg^{2+}$ . Em outros tubos, foram transferidas as mesmas quantidades de argila fina, porém o tubo foi identificado como  $K^+$ .

Foram adicionadas 25 mL de 1N de cloreto de magnésio ( $MgCl_2$ ) (ANEXO 6) nos tubos correspondentes a  $Mg^{2+}$ ; e 25 mL de 1N de cloreto de potássio (KCl) (ANEXO 7) nos tubos correspondentes a  $K^+$ . Esses tubos foram centrifugados a uma rotação de 1500 rpm por 5 minutos e o sobrenadante foi descartado. Foram adicionadas 25 mL de  $MgCl_2$  e KCl nos tubos correspondentes e os tubos foram levados para dispersar a solução no sonicador (ULTRASONIC PROBE, sonics vibra cell- 500 watt ultrasonic processor, V505, tip 13mm), numa intensidade de 40% de 500W, de 90 a 120 segundos. Após essa dispersão, os tubos foram levados para a centrífuga, numa rotação de 1500 rpm, durante 5 minutos e o sobrenadante limpo foi descartado. Todas estas etapas foram repetidas em torno de 2 vezes, para cada amostra estudada.

Posteriormente, foram adicionadas 15 mL de água deionizada nos tubos, sendo então levados para a centrífuga, na mesma rotação e tempo anteriores (1500 rpm e 5 minutos). Este procedimento teve como objetivo realizar uma lavagem nas amostras, com a argila saindo de suspensão e floculando novamente, com posterior descarte do sobrenadante livre de argila. Além da utilização da água, foi utilizada a acetona (mesma quantidade da água), a fim de obter uma limpeza mais eficiente. O procedimento foi realizado muitas vezes, até a suspensão estar livre de sais, o que foi checado utilizando-se nitrato de prata ( $AgNO_3$ ) (ANEXO 8). Para isso, um pouco do sobrenadante era retirado após o tubo ser retirado da centrífuga, e de 1 a 2 gotas de  $AgNO_3$  eram pingadas. Caso ficasse turvo, significava que ainda havia  $AgCl$  precipitando, portanto, a solução ainda continha sais. Porém, se ficasse transparente, a solução estava livre de sais e pronta para a próxima etapa.

#### 4.2.3- Confecção das lâminas e rodagem no DRX

A próxima etapa foi a confecção dos slides ou lâminas. Para o preparo das lâminas, é necessário que o material esteja em pó. Visto isso, o material obtido na etapa anterior foi seco, através da secagem direta em estufa, numa temperatura média entre 50-60°C. Esse procedimento demora em torno de 2 a 3 dias. O material seco apresentou-se em forma de um agregado muito duro, sendo então necessário passá-lo por uma moagem, utilizando-se almofariz e pistilo.

Com o material em pó, realizou-se a solução para a confecção das lâminas. Essa solução atendia uma proporção de aproximadamente 0,03g/mL, ou seja, 0,003 g de material seco de argila fina numa mistura líquida com metade de água destilada e metade de álcool etílico. Normalmente, uma solução total de 2 mL é suficiente para a confecção de uma lâmina, que apresenta dimensões de 26mmX35mm.

Para eliminar os agregados de argila, que impedem a orientação adequada para o DRX, deve-se sonificar as amostras. Isso foi realizado utilizando o sonicador (ULTRASONIC PROBE, sonics vibra cell- 500 watt ultrasonic processor, V505, tip 13mm), numa intensidade de 40% de 500W, por 90 segundos. Feito isso, a solução estava pronta para ir para a lâmina.

Com uma pipeta pasteur, a solução foi aspirada e depositada na lâmina através do gotejamento (Figura 16), a fim de facilitar a detecção do espaço d001 (THEISEN & HARWARD, 1962). É importante salientar que a lâmina foi deixada em superfície plana, para que houvesse uma distribuição homogênea, não concentrando todo o conteúdo em apenas uma parte. As lâminas de argila fina de cada amostra, saturadas com  $K^+$  e  $Mg^{2+}$ , foram deixadas secando à temperatura ambiente.

Figura 16 – Preparo da lâmina

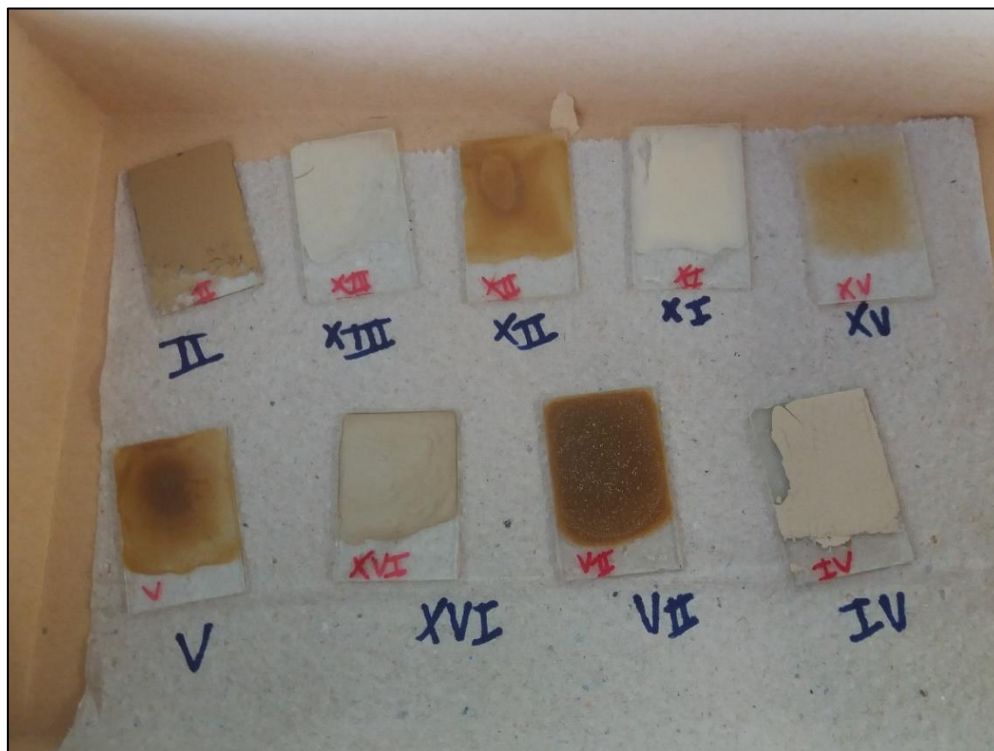


Organização: CAMARGO, G.R. (2017)

As lâminas de  $K^+$  e  $Mg^{2+}$  (Figura 17), secas a temperatura ambiente, foram então encaminhadas para a análise de Difração de Raios X (DRX), utilizando o Difratorômetro de Raios X BRUKER modelo D8 Advance (radiação  $K\alpha$  e alvo de cobre) (Figura 18). Para rodar essas lâminas, foram estabelecidas as seguintes condições: amplitude de  $2^\circ$  a  $40^\circ$   $2\theta$ , passo de 0,01, a uma velocidade de 1,0 s/ passo.



Figura 17 – Lâminas prontas para análise



Organização: CAMARGO, G.R. (2017)

Figura 18 – Difratorômetro de Raios X BRUKER D8 (DRX)



Organização: CAMARGO, G.R. (2017)

Após a obtenção do difratograma referente ao tratamento com  $Mg^{2+}$  a temperatura ambiente, utilizou-se a mesma lâmina para a solvatação com etileno-glicol. Para isso, utilizou-se um dessecador com etileno-glicol em sua parte inferior (cerca de 300 a 500 mL, sem diluição). Este procedimento é importante para detectar principalmente a presença de minerais expansíveis, em especial a esmectita, pois como etileno glicol entra dentro da entrecamada, estes minerais se expandem e passam a apresentar um espaço d maior, que é registrado em ângulos theta mais baixos do difratograma. (JACKSON, 1979). A lâmina foi colocada no suporte de porcelana, localizado na parte superior do dessecador. O dessecador, com a torneira aberta, foi colocado na estufa, à uma temperatura de 60°C, durante 12 horas. Após esse período, o dessecador foi retirado da estufa e as lâminas deixadas dentro dele até que fossem levadas para o DRX. Para analisar, eram retiradas de dentro do dessecador cerca de 30 minutos antes de rodar, para que secassem. As condições estabelecidas foram amplitude de 2° a 40° 2theta, passo de 0,01, a uma velocidade de 0,01 s/ passo.

Após a obtenção do difratograma referente ao tratamento com  $K^+$  a temperatura ambiente, a mesma lâmina foi aquecida em uma mufla, a 550°C. Esta temperatura foi suficiente para identificação da caulinita, já que nesta faixa seu pico desaparece do difratograma (JACKSON, 1979). Para a realização deste aquecimento, as lâminas foram apoiadas em uma superfície de porcelana, para que não grudassem na mufla (SP Labor, SP-1200), e ficaram aquecendo por 60 minutos. Em seguida foram para o DRX, sob condições de amplitude de 2° a 40° 2theta, passo de 0,01, a uma velocidade de 1s/ passo.

#### 4.2.4 - Modelagem

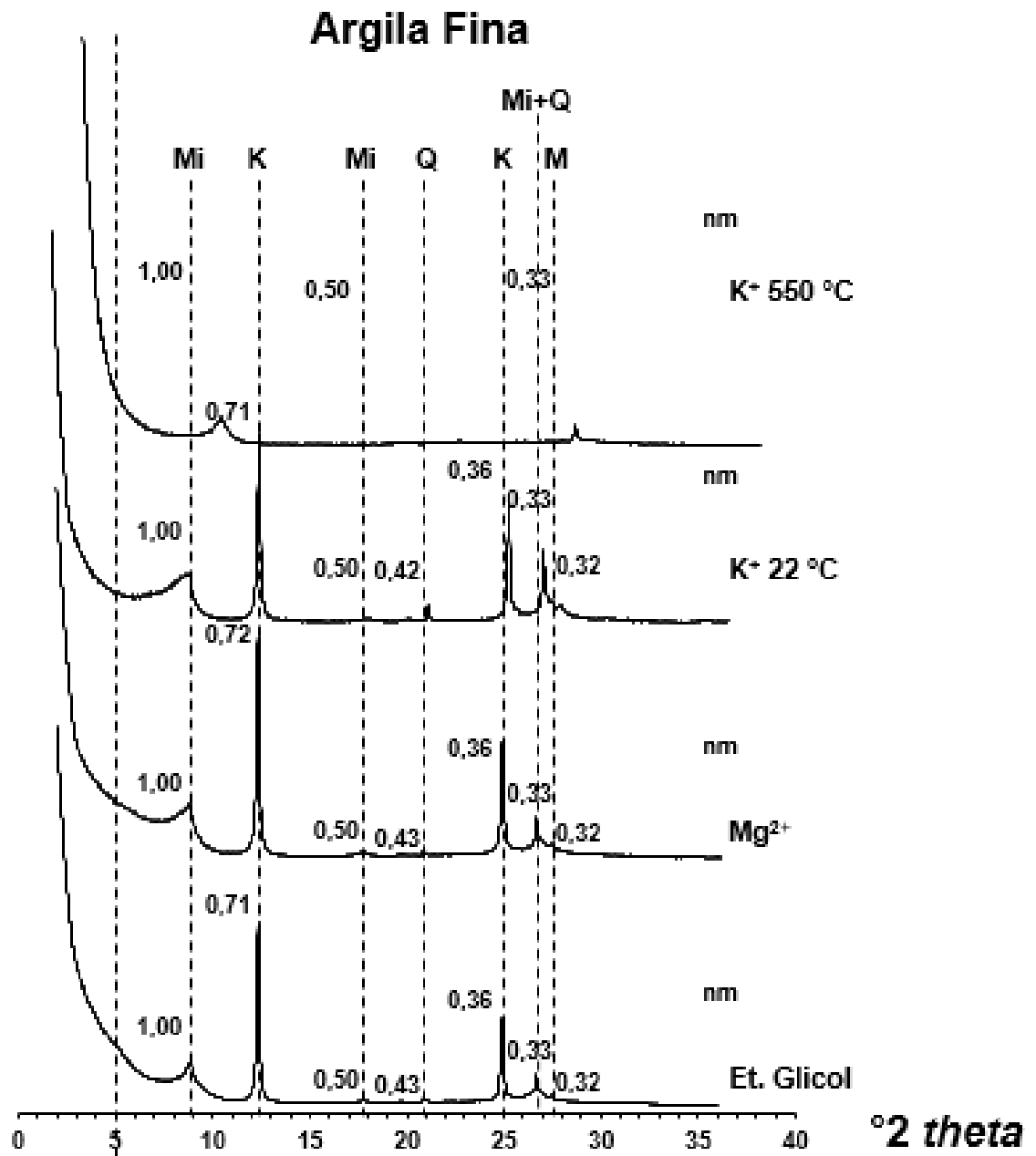
Com os resultados obtidos do DRX das lâminas que foram solvatadas em etileno glicol, foi feita uma modelagem computacional, utilizando o software Newmod 3.2.1. Esta modelagem consiste, basicamente, em ajustar os padrões de DRX de filossilicatos puros e/ou interestratificados em um padrão experimental. (REYNOLDS, 1985; 1996). O software calcula a intensidade real, que é um processo complexo, e a posição verdadeira dos picos basais, que varia com o grau de interestratificação do mineral. É um processo longo, de tentativa e erro, e com ele foi possível simular os seguintes parâmetros: tipo de mineral (puro ou interestratificado); proporção entre camadas interestratificadas; espaço D do mineral; ordenamento do interestratificado; teor de Fe octaedral; teor de K na entrecamada; número mínimo (Nlow) e máximo (Nmax) de camadas por cristalino no sentido dos planos 001, que possui relação direta com os ordenamentos cristalográficos do mineral e com a interestratificação. Este procedimento de modelagem descrito foi realizado com a colaboração do Prof. Dr. Gabriel Ramatis Pugliese Andrade, da Universidade Estadual do Norte Fluminense (UENF).

### 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Em geral, os resultados do DRX (Figura 19 e 20) mostraram que há principalmente illita, esmectita e caulinita na argila fina, com menores quantidades de quartzo e microclina. O reconhecimento da illita (mica) ocorreu pela presença do pico  $d_{001}$  de 1,00 a 1,01nm, do pico  $d_{002}$  de 0,50 nm e do pico  $d_{003}$  de 0,33nm em todos os tratamentos em ambas as amostras. Já a caulinita foi reconhecida pelos picos  $d_{001}$  de 0,71 a 0,72 nm e  $d_{002}$  de 0,36 nm nas amostras saturadas com  $Mg^{2+}$  e  $K^+$ , sua permanência em solvatação com etileno glicol e seu desaparecimento após aquecimento a 550°C. A esmectita foi identificada pela presença do valor

$d_{001}$  de 1,75 nm nas amostras saturadas com  $Mg^{2+}$  e pelo aumento deste valor para 2,26 nm nas amostras solvatadas com etileno glicol. O quartzo foi reconhecido pelos picos de 0,42 a 0,43 nm e pelo pico de 0,33 nm, juntamente com a illita (mica). Por fim, a microclina foi identificada pelo pico de 0,32 nm.

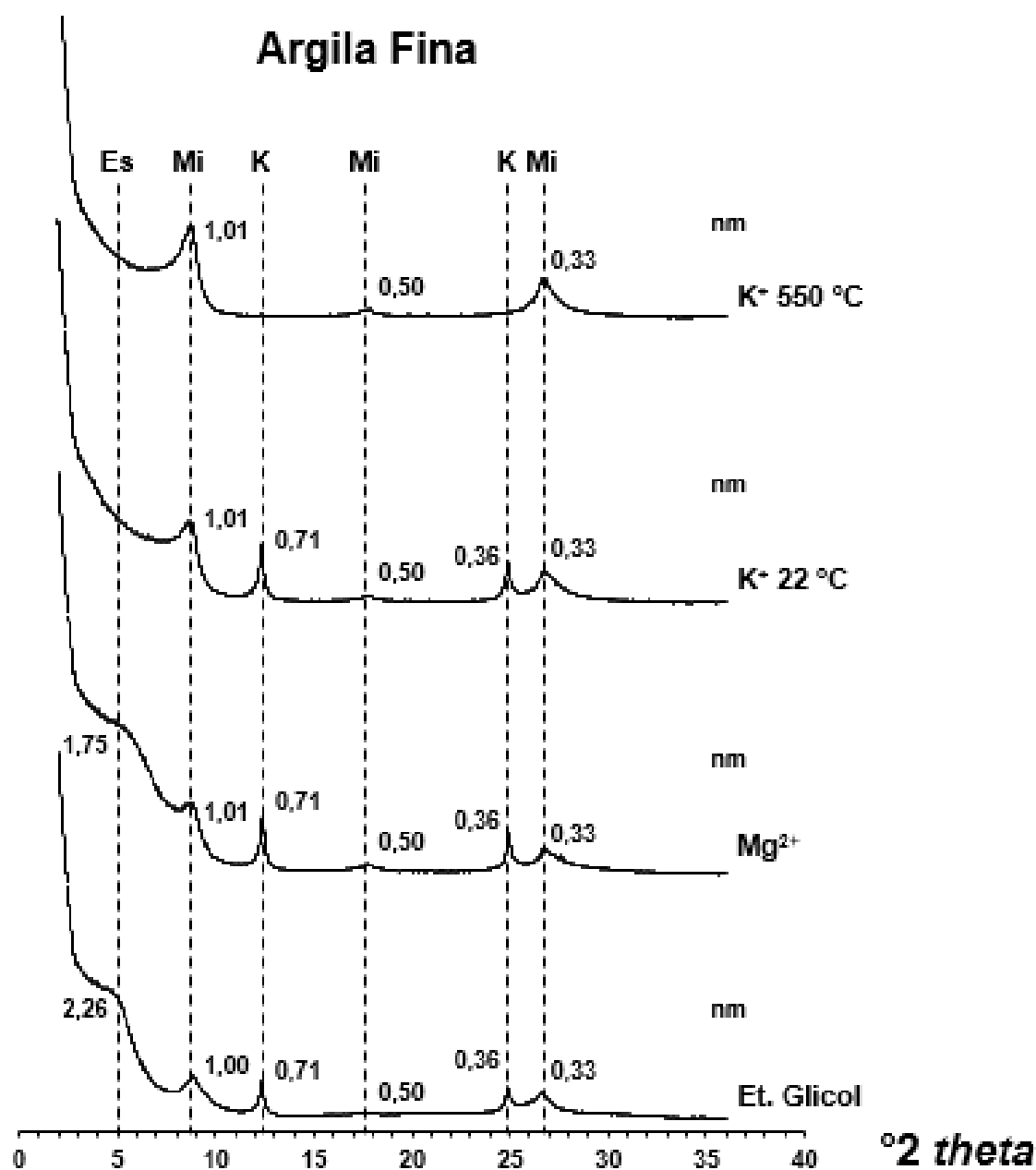
Figura 19 – Resultados para amostra da lagoa salina (Lagoa do Meio)



Legenda: Mi: Mica (ilita); K: caulinita; Q: quartzo; M: microclina

Elaboração: CAMARGO, G.R. (2017)

Figura 20 – Resultados para amostra da lagoa salobra (Lagoa do Banhado)



Legenda: Es: esmectita, Mi: Mica (ilita), K: caulinita.

Elaboração: CAMARGO, G.R. (2017)

Em relação à modelagem, realizada no software Newmod 3.2.1, houve o detalhamento dos resultados qualitativos do DRX, apresentados anteriormente, revelando a presença de caulinita pura, em menores quantidades, e minerais interestratificados de caulinita-ilita (K-I), caulinita-esmectita (K-S) e ilita-esmectita (I-S) (Tabela 1, Figuras 21 e 22).

As amostras de argila fina (Tabela 1 e Figuras 21 e 22) apresentaram caulinita pura (K) e interestratificados de caulinita-ilita (K-I), ilita-esmectita (I-S) e caulinita-esmectita (K-S). Na amostra da lagoa do Meio (Solo Salino-Sódico), há dominância da fase K-I, ocupando 52% da assembleia mineralógica, sendo que este interestratificado possui maior quantidade de camadas de ilita (92%). Em segundo lugar de dominância está o interestratificado I-S (34%), sendo composto principalmente por camadas de ilita (81%). Em menores porcentagens da assembleia mineralógica há os interestratificados K-S (9%) e K-I (5%), sendo que ambos apresentam dominância de camadas de caulinita nos cristais (58% e 98%, respectivamente). A partir desses dados, podemos observar que no solo da lagoa salina, há, aproximadamente, 86% de minerais enriquecidos em ilita e 14% de minerais enriquecidos em caulinita. Assim, a fração argila fina do horizonte Bqng do Solo Salino-Sódico é principalmente dominada por ilita.

Em relação a lagoa do Banhado (Solod) (Tabela 1), o interestratificado com maior dominância na assembleia mineralógica é o I-S (49%), sendo que as camadas de ilita prevalecem nos cristais (70%). Em segundo lugar, está o interestratificado K-I, representando 25% da amostra, também com predominância de camadas de ilita nos cristais (91%). Em menores porcentagens, temos duas fases de K-S em proporção de 12% e 6% na assembleia mineralógica, respectivamente, sendo a primeira fase dominada por camadas de esmectita (55%) e a segunda fase dominada por camadas de caulinita (96%). Nesta amostra, também foi possível identificar presença de caulinita pura (8%). Com isso, pode-se concluir que, no solo da lagoa salobra, há, aproximadamente, 74% de minerais interestratificados enriquecidos em

ilita; 14% de caulinita pura somada a mineral enriquecido em caulinita e 12% de minerais enriquecidos em esmectita.

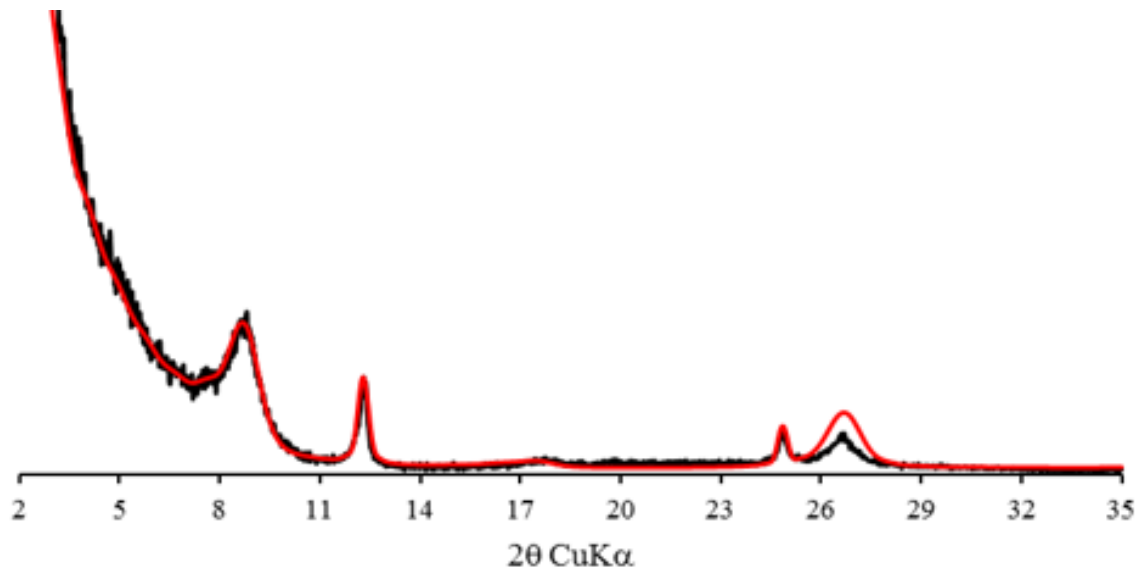


Tabela 1- Resultados das modelagens realizadas com o software NEWMOD 3.2.1

Amostra	Minerais	Proporção do mineral (%)	d <sub>001</sub> A	d <sub>001</sub> B	Fe octaedral			K Ilt	N max	% final
					K	S	I			
Lagoa do Meio Salino-Sódico – Bqng	K-I	98-2	7,18	9,98	0,85	-	0,95	0,80	42	5
	K-I	9-91	7,15	9,98	0	-	0,70	0,90	10	52
	K-S	58-42	7,15	16,9	0	0,75	-	-	4	9
	I-S	81-19	9,98	16,9	-	0,00	0,90	0,80	5	34
Lagoa do Banhado	caulinita	-	7,16	-	0	-	-	-	18	8
Solod - Bc	K-I	9-91	7,15	10,0	0	-	1,00	0,80	6	25
	K-S	96-4	7,15	16,9	0	1,00	-	-		6
	K-S	45-55	7,15	16,9	0	1,00	-	-	2	12
	I-S	70-30	9,98	16,9	-	1,10	0,90	0,70	1	49

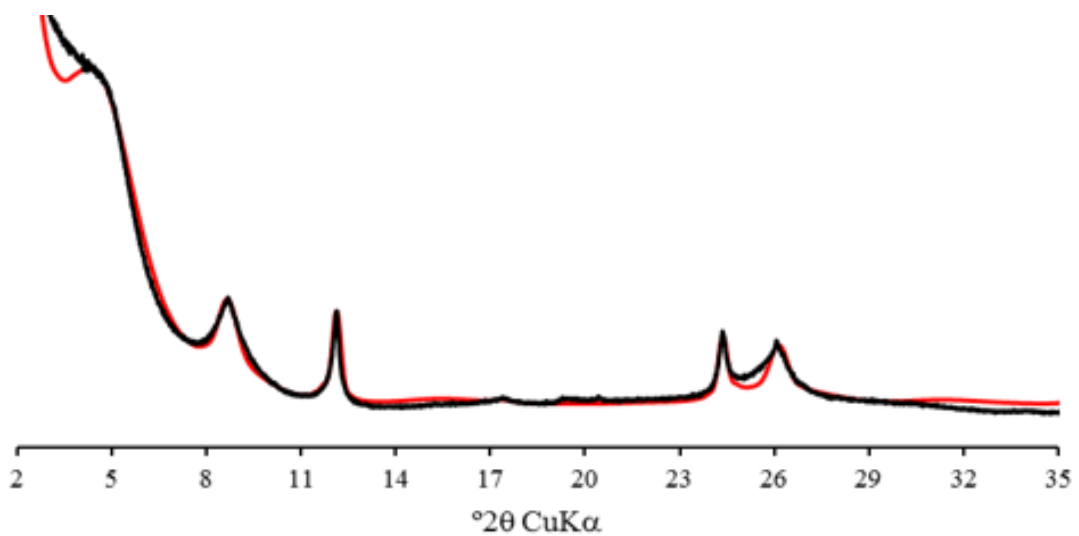
K – camadas de caulinita; S – camadas de esmectita; I – camadas de ilita; d<sub>001</sub> A - espaçamento d<sub>001</sub> do primeiro mineral, em Å; proporção do mineral: proporção do mineral A ou B dentro de cada fase mineralógica; d<sub>001</sub> B - espaçamento d<sub>001</sub> do segundo mineral, em Å; Fe octaedral – Fe na lâmina octaedral, na base de O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub> para filossilicatos 2:1 e O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub> para caulinita; K ilt – potássio na entre camada das camadas ílíticas, na base de O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>; N max – número máximo de camadas por domínio coerente ao longo do eixo Z; % final: porcentagem da fase dentro da assembleia mineralógica.

Figura 21- Difratoograma de argila fina da lagoa do Meio



A linha preta representa o padrão orientado e glicolado experimental; a linha vermelha representa o padrão calculado com o NEWMOD 3.2.1.

Figura 22- Difratoograma de argila fina da lagoa do Banhado



A linha preta representa o padrão orientado e glicolado experimental; a linha vermelha representa o padrão calculado com o NEWMOD 3.2.1.

Nas duas amostras, a presença de Fe octaedral é relativamente alta, principalmente nas camadas de illita e esmectita dos interestratificados. Os valores de Fe variam entre 0,70 a 1,00 apuf/22 nas camadas de illita na fase K-I e é de 0,90 apuf/22 nas camadas de illita da fase I-S. Já nas camadas de esmectita, os valores de Fe octaedral são de 0,90 a 1,10 apuf/22 na fase I-S e 0,75 a 1,00 na fase K-S. Há ausência de Fe nas camadas de caulinita em todas as fases, com exceção da fase K-I da lagoa salina, que apresenta 0,85 apuf/22 nas camadas de K. Os teores de  $K^+$  da entre camada da illita nas fases K-I e I-S variam de 0,70 a 0,90 apuf/22. Em relação aos valores do índice de cristalinidade do mineral,  $N_{max}$ , a caulinita apresenta ordenamento estrutural relativamente alto em relação aos outros minerais da argila fina, apresentando valor de 42% na lagoa do Meio e 18% na lagoa do Banhado (no interestratificado K-I quase puro).

A partir da análise dos resultados obtidos, é possível estabelecer algumas comparações entre as amostras estudadas. Através da análise qualitativa por DRX, observou-se que nas assembleias mineralógicas tanto da Lagoa do Meio quanto da Lagoa do Banhado, foram identificados principalmente illita, caulinita e esmectita na argila fina. A partir da modelagem realizada através do software Newmod 3.2.1, foram obtidos dados quantitativos mostrando que a argila fina é dominada principalmente por interestratificados, havendo pequena presença de fases puras. Além disso, a quantificação mostrou que, em ambos os solos estudados, há claro domínio de illitas interestratificadas. Contudo, este domínio é visivelmente maior na lagoa salina, já que as fases enriquecidas em illita perfazem 86% no solo Salino-Sódico e 70% no Solod. Acrescenta-se, ainda, que as camadas de illita dentro dos cristais da fase I-S são mais numerosas na lagoa salina, passando de 81% no solo Salino-Sódico a 70% no Solod.

Por outro lado, a modelagem mostrou um aumento de caulinita e principalmente esmectita nas amostras do Banhado. Cinco por cento (5%) de caulinita quase pura na salina passou a ser 8% de caulinita pura na salobra. Além disso, surgiu uma fase K-S enriquecida em

caulinita (96%) na salobra, perfazendo 6% da assembleia mineralógica. Finalmente, as camadas de esmectita também aumentaram no Solod, já que a fase K-S que é dominada por caulinita no Salino-Sódico passa a ser dominada por esmectita no Solod. Além disso, a fase I-S apresenta 19% de camadas de esmectita no Salino-Sódico e 30% de camadas de esmectita no Solod.

Com base nesses resultados, é provável que os argilominerais encontrados nos solos Salino-Sódicos estejam sofrendo transformações nos Solods. Conforme Furquim et al. (2017), o horizonte Bqng do entorno da lagoa salina está se transformando no horizonte Bc no entorno das salobras devido a solodização provocada pela entrada atípica de água doce das inundações nas cordilheiras (Furquim et al., 2017). Assim, os minerais tipicamente formados nos solos Salino-Sódicos estão provavelmente respondendo a estas mudanças ambientais, através da transformação em outros minerais que são mais adaptados às novas condições de maior lixiviação.

Furquim et al (2007) e Furquim et al. (2010) caracterizaram e estudaram a gênese das micas do horizonte Bnqg nos arredores da lagoa do Meio. Estes autores utilizaram DRX, análises de química total por ICP-MS e espectroscopia Mossbauer para atingir os resultados, mas os difratogramas não foram modelados. De acordo com os resultados obtidos por eles, trata-se de micas predominantemente dioctaedrais e de coloração esverdeada, pelo fato de serem enriquecidas em ferro octaedral (cerca de 82% de  $\text{Fe}^{3+}$  e 8% de  $\text{Fe}^{2+}$ ). Devidos a esses altos teores de Fe, as micas dos solos Salino-Sódicos foram classificadas em ilitas-férricas e glauconitas, sendo os últimos minerais os mais enriquecidos em ferro (até 1,5 apuf/22). De acordo com Furquim (2007) e Furquim et al. (2010), estes minerais foram provavelmente formados por precipitação diretamente das águas do entorno das salinas, como pH alcalino e concentrações de  $\text{K}^+$  elevadas, envolvendo condições superficiais de pressão e temperatura.

Em relação à caulinita, outro mineral presente na argila fina do Solo Salino-Sódico, esta é comumente formada como produto de intemperismo de minerais primários e secundários, a

qual é favorecida em solos bem drenados e submetidos a altas taxas de evaporação, favorecendo a ocorrência de lixiviação, com consequente acidificação dos solos. Assim, a caulinita presente no Solo Salino-Sódico é provavelmente herdada e não formada *in situ* como as micas. É importante salientar que a caulinita encontrada no entorno das salinas é enriquecida em ferro, o que é comum em caulinitas formadas em solos dos meios tropicais (FURQUIM, 2007).

Como explicitado no item 4.1, o horizonte Bqng do Solo Salino-Sódico apresenta potencial hidrogeniônico (pH) de 10,58, Porcentagem de Sódio Trocável (PST) de 87,62 % e condutividade elétrica (CE) de 13,18 dS m<sup>-1</sup> (FURQUIM, 2007). Estes valores são muito diferentes dos presentes no Bc do Solod, que apresentam pH de 5,42, Porcentagem de Sódio Trocável (PST) de 6,6 % e condutividade elétrica (CE) de 0,2 dS m<sup>-1</sup>. Com o processo de solodização e a consequente lixiviação provocada por entrada de águas doces, o horizonte Bc passou a ter baixos mais valores de pH, PST e CE, bem diferentes daqueles presentes no Bqng (FURQUIM *et al.*, 2017).

Apesar de muito pouco ter sido explorado sobre a gênese de argilominerais em solos halomórficos, em solos formados pelo processo de solonização, como o Solo Salino-Sódico da lagoa do Meio, é comum encontrar ilitas principalmente como resultado do intemperismo de micas. Já nos solos onde a predominância é dada pelo processo de solodização há comumente uma diminuição da quantidade de ilita, mostrando que este mineral não é estável em condições mais lixiviadas e, portanto, com menores valores de pH (CHURCHMAN *et al.*, 1993; JOECKEL & CLEMENT, 2005; MONTEIRO *et al.*, 2012).

Em zonas intemperizadas, também comumente submetidas a lixiviação, é comum a presença de esmectita transformada a partir de ilita, ou outros minerais do grupo da mica, por perda de K<sup>+</sup> das entrecamadas (MEUNIER, 2005; GALÁN & FERREL, 2006). Essas transformações geralmente ocorrem por meio da interestratificação entre dois minerais (I-S,

ilita-esmectita), sendo este processo responsável pela geração de um mineral intermediário, com presença de diferentes camadas no mesmo cristal (ADELGA *et al.*, 2009).

Como já pontuado, nas lagoas salinas são observadas altas porcentagens de minerais enriquecidos em ilita, sendo um deles um interestratificado I-S, com proporção de 81 e 19% de camadas de ilita e esmectita, respectivamente. Os resultados são diferentes quando se compara aos resultados da lagoa do Banhado, onde o interestratificado I-S passa a predominar na assembleia mineralógica, além de passar a apresentar menores valores de ilita (70%), com consequente aumento das camadas de esmectita (30%). A fase I-S das salobras deve estar se originando a partir da própria I-S presente na Salina, com transformação gradual das camadas de ilita em esmectita nas zonas com grau médio de lixiviação, assim como ocorre em zonas intemperizadas (MEUNIER, 2005; GALÁN & FERREL, 2006).

Ressalta-se, ainda, que na lagoa salina há um interestratificado caulinita-esmectita (K-S), com predomínio de camadas de caulinita (58%). Segundo comentado anteriormente, os minerais cauliniticos dos solos Salino-Sódicos são provavelmente herdados, ou seja, não são originários *in situ*, de acordo com as condições geoquímicas das salinas. Na lagoa do Banhado, este mineral passa a ser dominado por camadas de esmectita (55%), também sugerindo uma transformação gradual de caulinita em esmectita em condições de solonização.

Essas transformações são corroboradas pelas quantidades semelhantes de Fe octaedral nas fases I-S e K-S da salina e do Banhado. Assim, na fase I-S, a ilita é enriquecida em ferro tanto no solo Salino-Sódico quanto no Solod. Da mesma forma, na fase K-S, a esmectita é enriquecida em ferro em ambos os casos. Desta forma, trata-se provavelmente de uma esmectita do tipo ferribedelita, assim como verificado por Furquim (2007) em zonas mais ácidas do entorno das lagoas salobras. Esta autora mostrou que as ferribedelitas estão se transformando a partir das micas férricas presentes nas zonas mais mineralizadas e alcalinas do entorno da lagoa. Esses dados sugerem que os minerais neoformados nos Solods guardam uma relação genética

com as caulinitas herdadas e com as ilitas férricas e glauconitas formadas *in situ* dos solos Salino-Sódicos.

Ressalta-se, ainda, a presença de uma nova fase de K-S no Solod, não existente no solo Salino-Sódico. Esta fase está presente em 6% da assembleia mineralógica e é dominada por camadas de caulinita (96%). A gênese desta fase mineral parece ser associada a transformações em condições ainda mais intensas de lixiviação e/ou acidez que eventualmente ocorram no Solods. Nestas condições, a esmectita e ilita, inicialmente formados nos solos da lagoa salina, estariam então submetidos à transformação gradual para caulinita no entorno das lagoas salobras, por meio de reações que não envolvem a ruptura total da estrutura. Essas mudanças condicionam a formação de fases interestratificadas com caulinita, que evoluem por meio da perda gradual de Si de uma das lâminas tetraedrais do mineral, inversão de tetraedros restantes e substituição de Mg/Fe por Al na lâmina octaedral (DUDEK et al., 2006; RYAN E HUERTAS, 2009, 2013).

## **6. CONCLUSÃO**

Com base em todos os resultados analisados e na discussão realizada, podemos concluir que há principalmente minerais interestratificados de ilita, caulinita e esmectita na argila fina sendo a ilita dominante em ambos os solos estudados. Entretanto, verificou-se um aumento claro de fases enriquecidas em esmectita e caulinita na lagoa do Banhado, o que reflete os maiores graus de lixiviação nos solos dos seus arredores (Solods), provocados pela solodização, por sua vez desencadeada pela entrada de água doce das inundações nas salobras.

De acordo com o estabelecido no objetivo deste trabalho, foi possível encontrar relações genéticas entre as assembleias minerais, uma vez que as assembleias mineralógicas do Solo Salino-Sódico e do Solods apresentam semelhanças de tipos de fases e composição química (Fe

octaedral). Entretanto, os resultados corroboram a hipótese de que há uma assembleia mineralógica parcialmente diferente em tipo e quantidade de minerais no Solod, fruto das transformações mineralógicas que ocorrem no entorno da lagoa salobra, devido a ação do processo pedogenético de solodização. Esses resultados colaboram com a compreensão dos solos Halomórficos, havendo poucos estudos semelhantes na literatura.



## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADELGA, L., CUADROS, J., LAURORA, A., ROSSI, A. 2009. Weathering of phlogopite to beidellite in a karstic environment. *American Journal of Science*, 309:689-710.

ANDERSON, J.U., (1963). An improved pre treatment for mineralogical analysis of samples containing organic matter. *Clays and Clay Minerals*, 10;380-388.

ASSINE, M.L. (2005) Compartimentação geomorfológica, processos de avulsão fluvial e mudanças de curso do Rio Taquari, Pantanal Mato-Grossense. *Revista Brasileira de Geomorfologia*, 6: 97-108.

BAILEY, S.W. 1966. The status of clay mineral structures. *Clays Clay Miner.* 14:1-24.

BAILEY, S.W.; G.W. BRINDLEY, D.S. FANNING, H. KODAMA, AND R.T MARTIN. 1984. Comment: Report of the Nomenclature Committee for 1982 and 1983. *Clays Clay Miner.* 32:239-240.

BARBIERO, L.; QUEIROZ NETO, J.P.; SAKAMOTO, A.Y. 2000. Características Geoquímicas dos Solos Relacionados à Organização Pedológica e à Circulação da Água (Fazenda Nhumirim: Embrapa CPAP, Nhecolândia, MS). Pp. 90-100 in: *Anais do 3º Simpósio sobre Recursos Naturais e Sócio Econômicos do Pantanal, Corumbá (MS)*.

BIGHAM, J.M.; FITZPATRICK, R.W.; SCHULZE, D. 2002. Iron oxides. p. 323–366. In: Dixon, J.B.; Schulze, D.G., eds. *Soil mineralogy with environmental applications*. Soil Science Society of America Book Series, Madison, WI, USA.

BLOTT, S.J. AND PYE, K. 2012. Particle size scales and classification of sediment types based on particle size distributions: review and recommended procedures. *Sedimentology* 59, 2071-2096.

BORCHARDT, G. 1989. Smectites. Pp 675-728 in: *Minerals in Soil Environments*. Soil Science Society of America Book Series, n.1, Soil Science Society of America, Inc., Madison.

BRADY, N.C & WEIL, R.R. 2013. *Elementos da Natureza e Propriedades dos Solos*. 3 ed. Porto Alegre: Bookman.

BRAGGS, B., D. FORNASIERO, J. RALSTON, AND R. ST. SMART. 1994. The effect of surface modification by an organosilane on the electrochemical properties of kaolinite. *Clays Clay Miner.* 42: 123-136.

BOULET, R. 1992. Uma evolução recente da pedologia e suas implicações no conhecimento da gênese do relevo. Pp.43-51 in: *Anais do III Congresso ABEQUA*. Belo Horizonte.

CHURCHMAN G.J., SKJEMSTAD, J.O., OADES, O.M. 1993. Influence of clay minerals and organic matter on effects of sodicity on soils. *Australian Journal of Soil Science*, 31:779-800.

CUNHA, N.G. 1980. Considerações sobre os solos da sub-região da Nhecolândia, Pantanal Mato-Grossense. *Circular Técnica Embrapa*, 1, 1-45.

DEER, W.A., R.A. HOWIE, AND J. ZUSSMAN. 1978. *An introduction to the rock forming minerals*. Longman, London, UK.

DENNISON, M.S. & BERRY, J.F. 1993. *Wetlands: guide to science, law, and technology*. Noyes Publications, Park Ridge (USA). 439 p.

DIXON, J.B. 1989. Kaolin and serpentine group minerals. P. 467-525. In J.B. Dixon and S.B. Weed (ed.) *Minerals in Soil environments*. 2nd ed. SSSA Book Ser.1.SSSA, Madison,WI.

DIXON, J.B. & WHITE, G.N. 2002. Kaolin-Serpentine minerals. Pp 388-414 in: *Soil Mineralogy with Environmental Application*. Soil Science of America Book Series, 7, Soil Science Society of America, Inc., Madison.

DUDEK T., CUADROS J., FIORE S. 2006. Interstratified kaolinite-smectite: nature of the layers and mechanism of smectite kaolinization. *American Mineralogist*, 91:159-170.

ECO.A. 2010. Lagoas salgadas do Pantanal Disponível em <<http://riosvivos.org.br/a/Noticia/Lagoas+salgadas+do+Pantanal/16130>> Acesso em novembro/2018

EMBRAPA, Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária, 1997. *Manual de Métodos de Análise de Solo*. 2ª edição. Centro Nacional de Pesquisa de Solos, Rio de Janeiro/RJ (Revisão atual. 212 p.).

FANNING, D.S. & FANNING, M.C.B. (1989) *Soil, morphology, genesis, and classification*. John Wiley & Sons, New York, 395 p.

FANNING, D. S., V.Z. KERAMIDAS, AND M.A. EL-DESOKY. 1989. Micas. P. 551-634. In J.B. Dixon and S.B. Weed (ed.) Minerals in soil environments. 2nd ed. SSSA Books Ser. 1. SSSA, Madison, WI.

FERNANDES, E. 2000. Caracterização dos Elementos do Meio Físico e da Dinâmica da Nhecolândia (Pantanal Sulmatogrossense). Dissertação de Mestrado. Departamento de Geografia, Faculdade de Filosofia, Letras e Ciências Humanas, Universidade de São Paulo, 130 p.

FERNANDES, E. 2007. Organização Espacial dos Componentes da Paisagem da Baixa Nhecolândia – Pantanal de Mato Grosso do Sul. Tese de Doutorado. Departamento de Geografia, Universidade de São Paulo.

FURQUIM, S.A.C. 2007. Formação de Carbonatos e Argilominerais em Solos Sódicos do Pantanal Sul-Mato-Grossense. Tese de Doutorado. Departamento de Geografia, Universidade de São Paulo.

FURQUIM, S.A.C., GRAHAM, R.; BARBIÉRO, L.; QUEIROZ NETO, J. P.; VALLÈS, V. 2008. Mineralogy and genesis of smectites in an alkaline-saline environment of Pantanal wetland, Brazil. *Clays Clay Miner.* 56:580-596.

FURQUIM, S.A.C., GRAHAM, R.C., BARBIERO, L., QUEIROZ NETO, J.P., VIDAL-TORRADO, P. 2010. Soil mineral genesis and distribution in a saline lake landscape of the Pantanal wetland, Brazil. *Geoderma* 154: 518-528.

FURQUIM, S.A.C; CARDOSO, E.L.; SANTOS, M.A.; VIDOCA, T.T.; BALBINO, M.A. 2017. Salt-affected soils evolution and fluvial dynamics in the Pantanal wetland, Brazil. *Geoderma*. 286 :139–152.

GALÁN, E., FERREL, R.E. 2006. Genesis of Clay Minerals. In: Bergaya, F., Lagaly, G. *Handbook of Clay Science. Part A: Fundamentals*. 2nd Ed. Amsterdam: Elsevier, p. 83-126.

GEDROIZ, K.K., 1912. Colloidal chemistry as related to soil science. I. Colloidal substance in the soil solution. Formation of sodium carbonate in the soil. Alkali soil and saline soils. *Zhurnal Obitnoi Agonomii* 13, 363–420.

GEDROIZ, K.K., 1925. Soil absorbing complex and the absorbed soil cations as a basis of genetic soil classification. *Nosovka Agricultural Experimental Station*. 38 (Translation into English: S.A. Waksman).

JACKSON, M.L. 1979. *Soil Chemical Analysis-Advanced Course*. By author, Madison, 895 pp.

JOECKEL, R.M., CLEMENT, B.J.A. .2005. Soils, surficial geology and geomicrobiology of salinesodic wetlands, North Plate River Valley, Nebraska, USA. *Catena*, 61:63-101.

KELLOG, C.E. 1934. Morphology and genesis of the solonez soils of western South Dakota. *Soil Sci.* 38 (483-450).

KLUTE, A. 1986. Methods of soil analysis. Part 1. 2en ed. Agron. Mongr.9.ASA and SSSA, Madison, WI.

LEPSCH, I. F. 2011. 19 lições de pedologia. São Paulo: Oficina de textos.

MALTBY, E. 1991. Wetlands and their values. Pp. 85-114 in: *Wetlands: a global perspective* (C.M. Finlayson & M.E. Moser, eds.). Facts on File, New York.

MEUNIER, A. 2005. *Clays*. Berlim:Springer-Verlag. 472 p.

MITSCH, W.J. & GOSSELINK, J.G. 1993. *Wetlands*. Von Nostrand Reinhold Co., 722 p.

MONTEIRO, F.M., FONSECA, M.M., MADEIRA, M.A., HERBILLON, A.J. 2012. Driven factors determining the occurrence of sodic soils in dry subhumid Mediterranean areas. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 175:94-100.

MOORE, P.D. 2001. *Wetlands*. Facts on File, New York, 200 p

MOORE, D.M.; REYNOLDS, R.C. 1997. X-Ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals. Oxford. Oxford University Press. 378 p.

MURRAY, H.H.& KELLER, W.D. 1993. Kaolins, kaolins, and kaolins. Pp. 1-24 in: *Kaolin genesis and utilization*. Special Publication 1. Clay Minerals Society, Boulder, CO.

MURRAY, H. H. 2007. *Applied clay mineralogy*. 6th ed. Amsterdam: Elsevier.

NELSON, S.A. 2015. *Phyllosilicates (Micas, Chlorite, Talc, & Serpentine)*. Tulane University. Disponível em < <http://www.tulane.edu/~sanelson/eens211/phyllosilicates.htm>> Acesso em Agosto/2018.

NEWHAM, R.E. 1961. A refinement of the dickite structure and some remarks on polymorphism in kaolin minerals. *Mineral. Mag.* 32: 683-704.

POR, F.D. 1995. The Pantanal of Mato Grosso (Brazil) – World's Largest Wetlands. Klumer Academic Publishers, 122p.

REID-SOUKUP, D. A & ULERY, A. 2002. Smectites. Pp 467-499 in: *Soil Mineralogy with Environmental Application*. SSSA Book Series n. 7. Soil Science Society of America.

REVISTA DE GEOGRAFIA (UFPE).2012. Aspectos geofísicos e ambientais do pantanal da Nhecolândia. V. 29, No. 1.

REYNOLDS, R.C.; JR. 1985. NEWMOD, a computer program for the calculation of basal x-ray diffraction intensities of mixed-layered clays. R.C. Reynolds, Hanover, NH.

REYNOLDS, R.C. JR.; REYNOLDS, R.C. 1996. III. NEWMOD II, a Computer Program for the Calculation of the Basal Diffraction Intensities of Mixed-Layered Clay Mineral: R.C. Reynolds, 8 Brook Rd., Hanover NH.

RICH, C.I. 1968. Applications of soil mineralogy in soil chemistry and fertility investigations. P, 61-90. In G.W. Kunze (chair) *Mineralogy in soil Science and engineering*. SSSA Spec. Publ.3. SSSA, Madison, WI.

RUELLAN, A & DOSSO, M. 1993. *Regards sur le sol*. Universités Francophones. Lés Editions Foucher, Paris.

RYAN, P. C., HUERTAS, J. 2009. The temporal evolution of Fe-smectite to Fe-kaolin via interstratified kaolin-smectite in a moist tropical chronosequence. *Geoderma*, 151:1-15.

RYAN, P. C., HUERTAS, J. 2013. Reaction pathways of clay minerals in tropical soils: Insights from kaolinite-smectite synthesis experiments. *Clays and Clay Minerals*, 61:303-318.

SAKAMOTO, A. Y. 1997. Dinâmica hídrica em uma lagoa salina e seu entorno no Pantanal da Nhecolândia: contribuição ao estudo das relações entre o meio físico e a ocupação, Fazenda São Miguel Firme, MS. Tese de Doutorado defendida no Departamento de Geografia da Faculdade de Filosofia, Letras e Ciências Humanas da Universidade de São Paulo. 183 p.

SCHULZE, D.G. 2002. An introduction to soil mineralogy. P. 1-36. In J.B. Dixon and D.G. Schulze (ed.) *Soil mineralogy with environmental applications*. SSSA Book Ser.7.SSSA, Madison, WI.

SCOTT, D.A. 1991. Latin America and the Caribbean. Pp. 85-114 in: Wetlands: a global perspective (C.M. Finlayson & M.E. Moser, eds.). Facts on File, New York.

SILVA, J. S. V.; ABDON, M. M. 1998. Delimitação do Pantanal Brasileiro e suas sub-regiões. Pesquisa Agropecuária Brasileira, Brasília, v.33, número especial, p. 1703-1711.

SILVA, M.H.S. & SAKAMOTO, A. 2003. Perfis pedomorfológicos do Pantanal da Nhecolândia-MS: Um estudo comparativo. Pp.544-552 in: XII Encontro Sul-Matogrossense de Geografia, Três Lagoas, MS. Trabalho completo.

SILVA, M.H.S.; BACANI, V.M.; SAKAMOTO, A. 2004. Caracterização do solo de uma lagoa salina na área da fazenda Santo Inácio, Pantanal da Nhecolândia, MS. In: XII Encontro Estadual de Geografia Aquidauana, MS. Trabalho completo.

SPARKS, D. L. 1995. Environmental soil chemistry. Academic Press, San Diego, CA.

SPARKS, D.L., 2003. Environmental Soil Chemistry. 2nd edition. Academic Press, San Diego (352 p.).

SRODON, J., D.J. MORGAN, E.V. ESLINGER, D.D. EBERL, AND M.R. KARLINGER. 1986. Chemistry of illite/ smectite and end-member illite. Clays Clay Miner. 34: 368-378.

SUMNER, M.E., RENGASAMY, P., NAIDU, R., 1998. Sodic soils: a reappraisal. In: Sumner, M.E., Naidu, R. (Eds.), Sodic Soils, Distribution, Properties, Management, and Environmental Consequences. Oxford University Press, pp. 3-17.

THEISEN, A.A. & HARWARD, M.E. 1962. A paste method for preparation of slides for clay mineral identification by x-ray diffraction. Soil Science Society of America Proceedings, 26, 90-91.

THOMPSON, M.L & UKRAINCZYK, L. 2002. Micas. Pp 431-466 in: Soil Mineralogy with Environmental Application. Soil Science of America Book Series, 7, Soil Science Society of America, Inc., Madison.

TOLEDO, M.C.M; OLIVWIRA, S.M.B; MELFI, A.J. 2009. Intemperismo e Formação do Solo. Teixeira *et al.* (editores). Decifrando a Terra, 2ª ed., Cap.8, USP, São Paulo.

USDA, 2014. Soil Survey Field and Laboratory Methods Manual. United States Department of Agriculture Natural Resources, Conservation Services (NRCS) (Soil Survey Investigations Report No. 51, Version 2, 487 p.).

VELDE, B. & MEUNIER, A. 2008. The Origin of Clay Minerals in Soils and Weathered Rocks. Springer-Verlag Berlin Heidelberg.

WHITE, G. N. DIXON, R.M. WEAVER, AND A.C. KUNKLE. 1993. Recrystallization of kaolinite in gray kaolins. P 99-116. In H.H. Murray et al. Kaolin genesis and utilization. Spec. Publ. 1. Clay Minerals Society, Boulder, CO.

## 9. ANEXOS

### ANEXO 1 – PREPARO DE NACLO PH 9,5

Foi adicionada a quantidade necessária de hipoclorito de sódio (NaClO – água sanitária comercial, da marca Cândida) em um béquer de 1 litro e o pH foi acertado para 9,5 com HCl 1N.

Para o preparo de HCl 1N, temos que para fazer 1 mol, sabemos que o mesmo tem 36,46g. Como o HCl é líquido, fez-se a seguinte transformação pela densidade (1,19g/mL):

$$1,19 \text{ g} \text{ ----- } 1\text{ml}$$

$$36,46\text{g} \text{ ----- } x \quad x = 30,63 \text{ de HCl}$$

Como o ácido não era puro, considerou-se a % do ácido presente no reagente (37%)

$$30,63 \text{ ----- } 37\%$$

$$y \text{ ----- } 100\% \quad y = 82,8 \text{ ml (83 mL)}$$

Portanto, pipetou-se 83 ml de HCl, que foi transferida para um balão volumétrico de 1L. O restante do balão foi completado com água destilada e misturou-se bem.

No NaClO, foi testado inicialmente com 5 ml de HCl e observada a mudança, e aos poucos adicionando e medindo concomitantemente o pH, até alcançar o valor de 9,5.

### ANEXO 2 – PREPARO DE 0,1N NACL

Foi pesado 11,688g de NaCl, acrescentado água destilada. Essa mistura foi agitada com peixinho e transposta para um balão volumétrico de 1L. O volume foi completado até 1L e o balão agitado.



### **ANEXO 3- PREPARO DE CARBONATO DE SÓDIO ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )**

Foi pesado 2g de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  em um béquer de 500 ml, misturando-o com 400 ml de água destilada até que todo o conteúdo entre em solução (de 5-10 minutos, pode utilizar o agitador). Paralelamente, um galão de 20L foi enchido até a marca de 17L e a solução preparada anteriormente foi inserida. O galão foi completado até seus 18L e agitado.

### **ANEXO 4- PREPARO DE CLORETO DE SÓDIO ( $\text{NaCl}$ ) SATURADO**

Foi pesado 380g de  $\text{NaCl}$  em um béquer de 500ml. Colocar exatamente 1L de água em um béquer de 2L e misturar metade do  $\text{NaCl}$  que foi pesado. Realizar a diluição e então colocar a outra metade e mexer intensamente. Colocar no agitador por cerca de 15 minutos, até que não haja sólido no fundo.

### **ANEXO 5 – PREPARO DE ÁCIDO NÍTRICO ( $\text{HNO}_3$ )**

Foi pipetado 3,2 ml de  $\text{HNO}_3$  e transferido para um balão volumétrico de 50 ml. O volume foi completado com água destilada e um pouco de água deionizada. Todo o conteúdo foi agitado.

### **ANEXO 6 – PREPARO DE CLORETO DE MAGNÉSIO ( $\text{MgCl}_2$ )**

Foi checado o peso molecular na embalagem do cloreto de magnésio e pesado exatamente a metade deste peso molecular. Essa quantidade pesada foi diluída em um béquer de 1L, com aproximadamente 800 ml de água. Utilizar o agitador, aproximadamente 10 minutos. Despejar o conteúdo em um balão volumétrico de 2L, completar com água destilada e agitar.

## **ANEXO 7 – PREPARO DE CLORETO DE POTÁSSIO (KCL)**

Foi checado o peso molecular na embalagem do cloreto de potássio e pesado exatamente a metade deste peso molecular. Essa quantidade pesada foi diluída em um béquer de 1L, com aproximadamente 800 ml de água. Utilizar o agitador, aproximadamente 10 minutos. Despejar o conteúdo em um balão volumétrico de 2L, completar com água destilada e agitar.

## **ANEXO 8 – PREPARO DE NITRATO DE PRATA (AGNO<sub>3</sub>)**

Foi checado o peso molecular de AgNO<sub>3</sub> sólido na embalagem (169,78g). Isso foi dividido por 10 para fazer uma solução 0,1M em 1 litro (16,98 g). Para fazer 50 ml apenas (recomendado), foi pesado 0,849g em um béquer de 50 ou 100 mL, usando o agitador, e despejados em um balão volumétrico de 50mL, sendo o volume completado com água deionizada